



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**GRAFEN TABANLI KİRAL AMİN-TİYOÜRE  
HETEROJEN KATALİZÖRLERİNİN  
HAZIRLANMASI VE ENANTİYOSEÇİCİ  
REAKSİYONLARDA KULLANILMASI**

**SAYED MUSTAFA BADR**

**YÜKSEK LİSANS**

**KİMYA Anabilim Dalı**

**OCAK-2022  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Sayed Mustafa BADR tarafından hazırlanan ‘‘Grafen Tabanlı Kiral Amin-Tiyöüre Heterojen Katalizörlerinin Hazırlanması ve Enantiyoseçici Reaksiyonlarda Kullanılması’’ adlı tez çalışması 26/01/2022 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından oy birliğı ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

.....

#### Danışman

Prof. Dr. Mustafa DURMAZ

.....

#### Üye

Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ....../.../20.. gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK (KBAG) tarafından 117Z406 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Sayed Mustafa BADR

Tarih: 26.01.2022

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

# GRAFEN TABANLI KİRAL AMİN-TİYOÜRE HETEROJEN KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE ENANTİYOSEÇİCİ REAKSİYONLARDA KULLANILMASI

**Sayed Mustafa BADR**

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Mustafa DURMAZ**

**2022, 85 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Haluk BİNGÖL**

**Prof. Dr. Mustafa DURMAZ**

**Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN**

Bu çalışmada, enantiyoseçici reaksiyonlarda kullanılmak üzere grafen tabanlı yapısında primer amin-tiyöüre taşıyan heterojen bir katalizörün hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak yüksek saflıkta doğal grafit tozu kullanılarak ideal niteliklere sahip grafen oksit (*GO*), modifiye edilmiş Hummer's metodu ile hazırlanmıştır. Ardından, enantiyomerik olarak saf (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-diaminosikloheksandan çıkılarak yapısında primer amin-tiyöüre taşıyan organosilan bileşiği elde edilmiştir. Grafen oksit ve enantiyomerik olarak saf organosilan bileşiğinin reaksiyonu ile yapısında primer amin-tiyöüre taşıyan grafen malzemesi sentezlenmiştir. Elde edilen *GO* tabanlı malzemenin detaylı karakterizasyonu yapısal ve morfolojik olarak UV-Vis, FT-IR, Raman, XPS, SEM ve TEM metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Edilen edilen grafen tabanlı heterojen katalizör, aldehitlerin nitrostirenlere ve maleimidlere enantiyoseçici Michael katılmasında kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonucunda katılma ürünleri kolon kromatografisi ile saflaştırılarak yapıları NMR ile karakterize edilmiştir. Katılma ürünlerinin enantiyomerik fazlalıkları (*ee*) ise yüksek performanslı sıvı kromatografide (HPLC) kiral kolonlar kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, katalitik reaksiyonlarda katalizörün yeniden kullanılabilirliği de araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nanomalzemeler, grafen, grafen oksit, heterojen katalizör, enantiyoseçici reaksiyon.

## ABSTRACT

### MS THESIS

# PREPARATION OF GRAPHENE-BASED CHIRAL AMINE-THIOUREA HETEROGENOUS CATALYSTS AND APPLICATION IN ENANTIOSELECTIVE REACTIONS

Sayed Mustafa BADR

The Graduate School of Natural and Applied Science of  
Necmettin Erbakan University  
The Degree of Master of Science  
in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Mustafa DURMAZ

2022, 85 Pages

Jury  
Prof. Dr. Haluk BİNGÖL  
Prof. Dr. Mustafa DURMAZ  
Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN

In this study, it is aimed to prepare a heterogeneous graphene-based catalyst containing primary amine-thiourea for use in enantioselective reactions. For this purpose, firstly, graphene oxide (*GO*) with ideal qualities was prepared by using high purity natural graphite powder by the modified Hummer's method. Then, starting with enantiomerically pure (*1S,2S*)-(+)-1,2-diaminocyclohexane, an organosilane compound containing primary amine-thiourea was obtained. Graphene-based material containing primary amine-thiourea in its structure was synthesized by the reaction of graphene oxide and enantiomerically pure organosilane compound. The detailed characterization of the obtained *GO*-based material was carried out structurally and morphologically using UV-Vis, FT-IR, Raman, XPS, SEM and TEM methods.

The resulting graphene-based heterogeneous catalyst was used for the enantioselective Michael addition of aldehydes to nitrostyrenes and maleimides. After the reactions, the addition products were purified by column chromatography and their structures were characterized by NMR. The enantiomeric excesses (*ee*) of the addition products were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) using chiral columns. In addition, the reusability of the catalyst in catalytic reactions has also been investigated.

**Keywords:** Nanomaterials, graphene, graphene oxide, heterogeneous catalyst, enantioselective reaction.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Temel Bilimler Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Mustafa DURMAZ yönetiminde hazırlanmış ve Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'na yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Öncelikle Türkiye'de Yüksek Lisans yapmam için bana paha biçilmez bir fırsat sağlayan YTB'ye sonsuz teşekkür ederim. Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında, laboratuvar olanaklarının sağlanmasında ve çalışmamın her aşamasında yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa DURMAZ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Haluk BİNGÖL ve Doç. Dr. Erhan ZOR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarı paylaştığım arkadaşlarım Manel AZLOUK, Emine ÖZKAN, Handenur TOMAŞOĞLU, Hatice Gülten YILMAZ, Muhammed Yasir ULUTAŞ ve Osman MOLLA'ya tezimin her aşamasında sağladıkları yardım ve destekler için teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca bana her konuda yardımcı olan ve beni destekleyen aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Sayed Mustafa BADR  
KONYA-2022

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji .....	2
1.2. Nanobilim ve Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi .....	2
1.3. Nanomalzemeler .....	3
1.3.1. Karbon Temelli Nanomalzemeler.....	4
1.3.1.1. Fullerenler.....	4
1.3.1.2. Karbon Nanotüpler .....	5
1.3.1.3. Grafen .....	6
1.3.2. Grafenin Özellikleri .....	7
1.3.2.1. Mekanik özellikleri.....	7
1.3.2.2. Elektriksel özellikleri.....	8
1.3.2.3. Optik özellikleri.....	8
1.3.2.4. Grafen bazlı malzemelerin hazırlanması .....	9
1.3.2.4.1. Grafen Oksit .....	9
1.3.2.4.2. Grafen Oksitin Fonksiyonlandırılması.....	11
1.3.2.4.3. Grafen Oksitin Katalizör Olarak Kullanımı.....	12
1.3.2.4.4. Grafen Oksitin Kiral Katalizör Olarak Kullanımı.....	14
1.4. Kirallık .....	14
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>17</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>24</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler .....	24
3.2. Kullanılan Alletler.....	24
3.3. Sentez Çalışmaları.....	25
3.3.1. Başlangıç maddelerinin sentezi .....	25
3.3.1.1. (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-Sikloheksan-1,2-diamin (1) .....	26
3.3.1.2. (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )- <i>N</i> -Ftaloil-1,2-diaminosikloheksan (2) .....	27
3.3.1.3. 2-((1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-2-izotiyosiyanosikloheksil)izindolin-1,3-dion (3) .....	27
3.3.1.4. Mono-korunmuş organosilan (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-4 .....	28
3.3.1.5. Organosilan bileşiği (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-5 .....	28
3.3.2. Grafen Oksitin Hazırlanışı .....	29
3.3.3. Grafen-bazlı Heterojen Katalizörün Hazırlanışı .....	30
3.3.4. Asimetrik Michael katılma reaksiyonları için genel prosedür.....	31
3.3.5. Asimetrik Michael Katılma Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	31
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>38</b>

4.1. Çalışmanın önemi .....	38
4.2. Grafen Oksit ( <i>GO</i> )'in Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu .....	38
4.3. ( <i>S,S</i> ) <i>GO-PATU</i> 'nun Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu.....	41
4.4. Sentezlenen Heterojen Katalizörlerin Enantioseçici Reaksiyonlarda Kullanımı .....	43
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>48</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>49</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>60</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

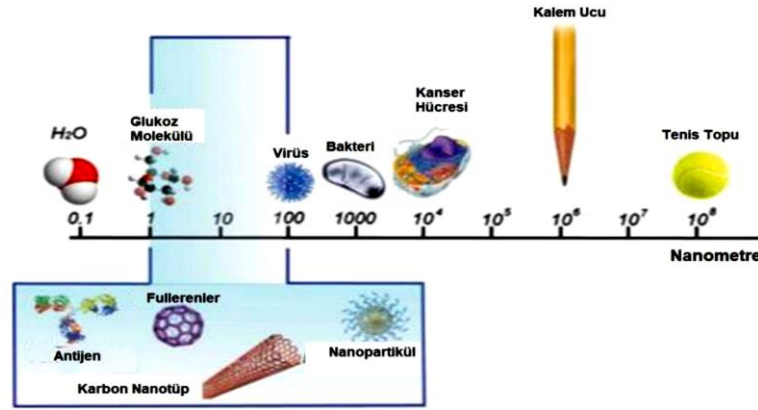
$\delta$	: kimyasal kayma değeri
Å	: Ångström
bs	: broad singlet
d	: dublet
g	: gram
J	: etkileşme sabiti
m	: multiplet
M	: molarite
mL	: mililitre
mmol	: milimol
ppm	: parts per million (Milyonda bir birim)
s	: singlet
t	: triplet
ter	: tersiyer

### Kısaltmalar

ee	: Enantiyomerik fazlalık
BaCl <sub>2</sub>	: Baryum klorür
CaCl <sub>2</sub>	: Kalsiyum klorür
CaH <sub>2</sub>	: Kalsiyum hidrit
MgSO <sub>4</sub>	: Magnezyum sülfat
NaHCO <sub>3</sub>	: Sodyum bikarbonat
CDCl <sub>3</sub>	: Döterokloroform
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	: Diklormetan
CHCl <sub>3</sub>	: Kloroform
DMF	: Dimetilformamid
E.N.	: Erime noktası
EtOAc	: Etil asetat
EtOH	: Etil alkol
Et <sub>2</sub> O	: Dietil eter
TsOH	: <i>p</i> -Toluensülfonik asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik asit
H <sub>2</sub> O	: Su
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: Fosforik asit
PhCOOH	: Benzoik asit
THF	: Tetrahidrofur
DIPEA	: Diizopropiletilamin
FT-IR	: Fourier Transform Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
HPLC	: Yüksek Performanslı sıvı Kromatografi
UV	: Ultraviyole
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole Visible Spektroskopisi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi

## 1. GİRİŞ

Nano, en küçük ve ufak anlamına gelen Yunanca bir kelimedir (Akar, 2013). Nanoteknoloji kavramı, Yunanca “cüce” anlamını taşıyan “nano” ile “teknoloji” kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır. Günümüzde milyarda bir ölçü birimi olarak "nano" ifadesi yerini almıştır (Doğan, 2018). Bu, genellikle metre ile kullanılır ve metrenin milyarda birini göstermektedir (Doğan, 2018; Şahin, 2014) (Şekil 1.1). Nanometre, bir atomun boyutundan yaklaşık 5 ila 10 kat daha büyüktür. Nano ölçekte, malzemeler bilinen özelliklerinden farklı olarak yeni ve farklı fonksiyonel özellikler sergileyebilirler (Doğan, 2018).



Şekil 1.1. Makro boyuttan nano boyuta (Ramadoss, 2016).

Bu anlamda nanoteknoloji, boyutsal olarak mikron altı bir ölçekte yerleştirilen ve dolayısıyla hacimsel malzemelere göre üstün özellikler gösteren malzemelerin tasarım, üretim, kullanım ve geliştirme alanlarını tanımlayan bir bilim dalı olarak tanımlanmaktadır. Nano ölçeği incelerken, Newton fiziğinin iyi bilinen yasaları yerine kuantum fiziğinin yasaları kullanılır. Örneğin hacimsel karbonun dayanımı düşükken nano tüp şeklindeki karbon, çelikten 100 kat daha fazla dayanım gösterir. Benzer nanoteknoloji ile alışılmadık özellikler kazanan malzemelere verilen özellikler çeşitlendirilebilir (Doğan, 2018). Boyuta bağlı bu özellikler, bilim insanlarının farklı uygulamaları ele alabilmesinin önünü açmaktadır. Aslında, farklı bilimsel alanların farklı örnekleri olduğu için, ortaya çıkan endüstriyel gelişmeler ve yenilikler birbirinden oldukça farklıdır. Bununla birlikte, bu alanlar birbiriyle oldukça ilişkilidir ve birbirine çok sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle nano boyutlu nano dünyayı anlamak için disiplinler arası araştırma ve çalışmalar yapılmalıdır (Doğan, 2018; Zor, 2016).

## 1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji

İlk olarak 1960 yılında adı geçen nanobilim, nanometre ölçeğinde madde ve enerjiyi inceleyen bilimdir. Nanoteknoloji ise, bu ölçü biriminin ticari buluşların keşfine yönelik kullanılmasına denilmektedir (Şahin, 2014). Başka bir deyişle, nanometre boyutlu malzemelerin özelliklerini ve dinamiklerini inceleyen bilime nanoteknoloji ve nanobilim denilmektedir (Akar, 2013). Malzemelerin nano ölçekli kimyasal ve fiziksel özelliklerinde, yapının boyutuna, geometrisine ve hatta atom sayısına bağlı olarak çok farklı ve olağanüstü değişiklikler oluşabilmektedir (Doğan, 2018). Maddenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniği tarafından kontrol edilir ve elektron spektrumlarının farklı yapısı belirlenir. Malzemeyi oluşturan atomların yapısı 100 nm seviyesine indiğinde atomik yapının geometrisi, hatta atomik yapının kendisi fiziksel özelliklerin belirlenmesinde bir faktör haline gelir. Nano boyutlu bir yapıya yeni eklenen her atomun neden olduğu fiziksel özelliklerdeki değişiklikler, o atomun türüne, nano yapının türüne ve geometrisine bağlıdır. Bir nano yapıya ne kadar çok atom eklenirse, yapının iletkenliği o kadar değişir (Güneşoğlu, 2006). Örneğin, çok düşük altının kırmızı rengi veya bir grafenin parçalanıp çok küçük boyutlara indirgenmesi durumunda ortaya çıkan floresans nano dünyanın bize sunduğu güncel araştırma konularından bazılarıdır (Doğan, 2018).

Son yıllarda birçok alanı kapsayan teknolojik gelişmelerin hedeflerinden bir tanesi de elde edilen ürünün fiziksel ve kimyasal işlevselliğinin değişmesinin yanı sıra malzeme boyutlarının küçültülmesidir. Boyut küçültmeye olan ilginin nedeni sadece elde edilebilecek alet/aracın daha az yer kaplaması değil, aynı zamanda küçük boyutlu malzemeler kullanılarak hazırlanan ürünlerin daha hızlı, kaliteli ve işlevsel olarak üretilmesidir (Güneşoğlu, 2006). Bu bağlamda son yıllarda ön plana çıkan nanoteknoloji, atom ve molekülleri kontrollü bir şekilde bir araya getirip belirli bir sıraya göre birleştirerek çok küçük boyutlarda işlevsel cihazlar üretmekle kalmayıp, aynı zamanda malzemenin nano boyutlarda üretilmesi sonucunda kazanılan üstün kuantum özellikleri günlük hayatımızda kullanılabilir düzeyde getirmiştir (Doğan, 2018).

## 1.2. Nanobilim ve Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi

Nanoteknoloji ilk olarak Norio Taniguchi tarafından "Temel Nano Teknoloji Kavramları" makalesinde atomları veya molekülleri ayırma, birleştirme ve yok etme süreci olarak tanıtılmıştır (Karahaneler, 2014). Nanoteknoloji platformunun, nanoteknoloji

alanında çalışan birçok işçi tarafından, Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde fizikçi olan Richard Feynman tarafından, 1959'da "Altta bolca yer var" başlığıyla Amerikan Fizik Derneği'nin Batı Kış Toplantısı'nda bir yemek sonrası konuşmasında açıkça belirttiğine inanılmaktadır. Feynman'ın, materyalleri tek tek atomlar ve moleküller ölçeğinde manipüle etme olasılığını keşfettiği, bir iğne başına yazılmış Encyclopaedia Britannica'nın tamamını hayal ettiği ve nano ölçekte maddeyi inceleme ve kontrol etme becerisinin arttığını öngördüğü bilinmektedir. Feynman atom-atom montaj ve nano-mühendislik yeteneklerinin biyolojik sisteme benzer yeni malzemeler ve yollara yol açabileceğini kaydetmiştir. "Nanoteknoloji" adı verilen küçük bir ölçekte malzemelerin küçültülmesi, işlenmesi ve kontrol edilmesi gibi teknolojik bir vizyon sağlamıştır. Nano-nesne, atomdan atoma ve molekülden moleküle oluşturmak için doğanın bir alet kutusunu kullanan bir teknolojiyi görselleştirmiştir. Yukarıdaki referanslarda yer alan 'nano ölçekli, nano-mühendislik, nanoteknoloji ve nano-nesne kelimeleri, Feynman'ın konuşmasının modern kavramı haline gelmiştir. Feynman konuşmasında küçük ölçek, küçük şeyler ve minyatürleştirme gibi kelimeler kullanmıştır (Ochekpe ve ark., 2009).

Söz konusu tarihlerde ifade edilmemekle birlikte, nanoparçacıklar tarih boyunca çeşitli ürünlerde kullanılmıştır. Notre Dame kilisesi vitrayları ve Roma kupları kullanılan nanoparçacıkların ilk örnekleridir. Altın nanoparçacıkların vitraylara eklenmesi, cama ışığa duyarlı rengini değiştirme yeteneği kazandırmıştır. Böylece koyu kırmızı renk maviye veya mora dönüşebilmektedir. Bu etki, ışık açısını değiştirerek kırmızı fincanı yeşil veya sarıya çeviren Roma Kupası olan Lycurgus Kupası'nda da görülür. Nanoparçacıkların kullanıldığı diğer bir tarihi örnek ise Samuray ve Şam kılıçlarıdır. Bu kılıçlar, çelik ve karbon nanotüplerin bir kombinasyonu oldukları için geleneksel kılıçlardan daha fazla dayanıklılık ve esneklik gösterir (Ateş, 2015).

### 1.3. Nanomalzemeler

Nano boyutlu atomik parçacıklar, doğada doğal olarak bulunan karbon ve gümüş gibi homojen yapılardan oluşmaktadır. Bu homojen yapıların nanomateryal olarak tanımlanabilmesi için boyutlarının nano ölçekte yani 100 nanometreden az olması gerekmektedir. Bu atom boyutlu nano ölçekli yapılar, nano üretimde kullanılan malzemelerin farklı düzenlemelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Malzemelerin atomik ve moleküler yapılarında yapılan değişiklikler sonucunda elde edilen farklı yapılar fonksiyonel hale getirilerek nanomateryaller üretilmektedir (Tüylek,

2016). Nano ölçekli boyutlarda geliştirilebilecek malzemelerin özelliklerini anlayarak ve kontrol ederek çeşitli özelliğe, fonksiyonlara ve uygulamalara sahip yeni malzemeler oluşturmak mümkün olacaktır (Özer, 2008). Nanomalzemeler, nanokristaller, nanopartiküller, nano tüpler, nano teller, nano çubuklar, nano ince filmler gibi birçok farklı morfolojide görünebilir (Doğan, 2018). Nanomalzemeler, 1 ile 100 nm arasındaki boyutlarda metal, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik veya kompozit malzemelere verilen genel isimdir. Nanomalzemelerin parçacık boyutu yapısı, bu malzemeleri diğer geleneksel malzemelerden ayıran en önemli parametredir. Sıradan geleneksel malzemelerin çaplarının genliğindeki değişim mikron ile milimetre arasında iken, nanomalzemelerin çaplarının genliğindeki değişim 1-100 nm arasındadır (Özer, 2008).

Daha önce de belirtildiği gibi, nanomalzemeler ile diğer malzemeler arasındaki farkın nedeni, özellikleri boyutlarına, şekillerine ve bileşimlerine bağlı olan boyutlarıdır (Buzea et al., 2007). Nanomalzemelerin boyutlarının daha küçük olması nedeniyle klasik malzemelere göre avantajlı olmalarını sağlayan etkili faktörler yüzey alanı ve kuantum etkileridir. Bu unsurlar reaksiyonu, direnci, sertliği ve elektriksel özellikleri farklı niteliklere yükseltebilir veya değiştirebilir. Yüzey atomlarının sayısının parçacık boyutuna oranı ters orantılıdır. Bu nedenle nanopartikülleri makro partiküllere göre daha hassas hale getirmektedir (Doğan, 2018). Malzemelerin boyutları nano ölçeğe küçüldükçe, kuantum etkiler malzemelerin optik, manyetik ve elektrik özelliklerini de değiştirebilmektedir. Nanoteknolojiyi başka alanlarda kullanmak için, fonksiyonel nanomateryaller en temel yapı taşlarıdır (Buzea ve ark., 2007; Doğan, 2018).

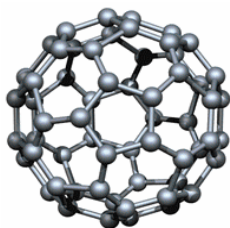
### **1.3.1. Karbon Temelli Nanomalzemeler**

#### **1.3.1.1. Fullerenler**

1984 ile 1986 arasında R.E. Smalley ve meslektaşları grafitin lazerle buharlaştırılmasıyla ilk olarak karbon atomlarının top şeklinde kafesler halinde olduğunu görmüşler ve bu karbon toplarını ayırarak bu yapıları tamamen bilinir hale getirmişlerdir (Kroto ve ark., 1985). H.W. Kroto, R.E. Smalley ve R.F. Curl bu çalışmalar için 1996'da Nobel Ödülü'ne layık görülmüştür (Smalley, 1997).

"Fulleren" kelimesi, yalnızca karbon atomlarından oluşan tüm kapalı kafes molekül gruplarını ifade etmektedir. Buckminsterfullerenler, bucky top yapıları

(buckyball) olarak da isim koyabilmektedir (Şenel, 2009). Fullerenler yapısal olarak grafitte benzerler ve grafen katmanlarının altıgen halkalarda birikmesiyle oluşan yapılar olarak bilinirler (Şekil 1.2a); ancak bazen beşgen (veya bazen altıgen) halkalar da içerirler. Fullerenler çoğu çözücüde çözünmektedir. Saf buckminsterfullerene'nin ( $C_{60}$ ) çözelti rengi koyu mor ve  $C_{70}$  kırmızımsı kahverengidir (Şekil 1.2b). Daha büyük fullerenler ( $C_{76}$   $C_{84}$ ) farklı renklerde çözeltiler oluşturmaktadır (Zor, 2016).



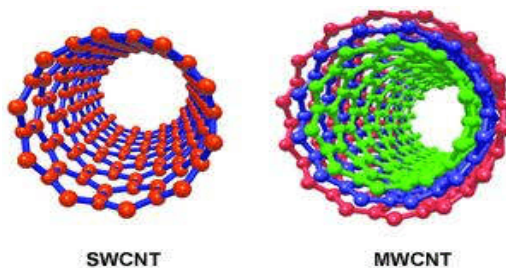
Şekil 1.2.  $C_{60}$  molekülü (a)



C60 C70  
 $C_{60}$  ve  $C_{70}$  çözeltisi (b)

### 1.3.1.2. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler (KNT'ler), tipik olarak nanometre cinsinden ölçülen çaplara sahip karbondan yapılmış tüplerdir. 1993 yılında Iijima ve Ichihashi ve Bethune ve diğerleri tarafından fulleren üretmek için kullanılanlara benzer karbon ark odalarında bağımsız olarak keşfedilmişlerdir (Bethune ve ark., 1993; Iijima ve Ichihashi, 1993). Karbon nanotüpler genellikle tek duvarlı karbon nanotüplere (SWCNTs) ve çok-duvarlı karbon nanotüplere (MWCNTs) atıfta bulunsalar da (Şekil 1.3), yine de çapı 100 nm'den küçük belirsiz bir karbon duvar yapısına sahip tüplere atıfta bulunabilmektedir (Iijima, 1991; Iijima ve Ichihashi, 1993; Monthieux ve Kuznetsov, 2006).



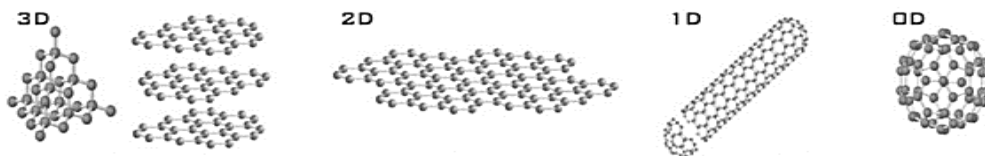
Şekil 1.3. Tek duvarlı ve çok-duvarlı karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler önemli bir elektrik iletkenliğine sahipken, geri kalanı yarı iletkendir (Wildöer ve ark., 1998). Ayrıca nanoyapıları ve karbon atomları arasında

kovalent  $sp^2$  bağlarının varlığı nedeniyle yüksek gerilme mukavemetine ve termal iletkenliğe sahiptirler (P. Kim ve ark., 2001; M. F. Yu ve ark., 2000). Bu özelliklerin elektronik, optik, kompozit malzemeler (karbon fiberlerin ikame edilmesi veya tamamlanması), nanoteknoloji ve malzeme biliminin diğer uygulamaları gibi birçok teknoloji alanında değerli olması beklenmektedir (Hamada ve ark., 1992).

### 1.3.1.3. Grafen

Grafen kelimesi, "grafit" kelimesiyle -en son ekinin birleşimidir. Bu terim, grafitin bir tür karbon allotropisi olduğu ve birikmiş grafen tabakalarından oluştuğu gerçeğini yansıtmaktadır (Boehm ve ark., 1994). Ancak IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği), üç boyutlu malzeme için "grafit" adının ve yalnızca tek tek tabakaların reaksiyonları, yapısal ilişkileri veya diğer özellikleri tartışıldığında "grafen" adının kullanılmasını önermektedir (Suarez-Martinez ve ark., 2012). Bu materyal, atomların bir bal peteği ağında düzenlendiği ve benzersiz mekanik, elektriksel, manyetik ve termal özelliklere sahip olduğu iki boyutlu (2D) bir karbon şeklidir (Grigorenko ve ark., 2012). Şekil 1.4 grafen ve diğer karbon allotroplarını göstermektedir (Katsnelson, 2007).



**Şekil 1.4.** Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları. (Soldan sağa) Üç boyutlu elmas ve grafit (3D); iki boyutlu grafen (2D); tek boyutlu nanotüpler (1D); ve sıfır boyutlu top şeklinde karbon allotropları (0D).

Grafen tabakalarında, her bir karbon atomu, üç adet hibridize  $sp^2$  bağı ile üç değerlik elektronu vasıtasıyla diğer üç karbon atomuna bağlanmaktadır (Zdetsis ve Economou, 2015). Serbest elektron adı verilen bir artık değerlik elektronu da, grafen tabakası boyunca tüm atomlar arasında paylaşılmaktadır. Oksijen gibi grafen tabakalarında safsızlıkların varlığında, bu elektron karbon ve oksijen arasındaki bağa bir  $\pi$  bağı olarak katılır. Bu katmanın kendisi çok benzer bir katmandadır ve bu nedenle dördüncü değerlik elektronu da kimyasal bir bağ sağlar, ancak bu dördüncü elektronun bağı, zayıf bir bağ olan van der Waals bağı tipindedir. Bu nedenle grafit tabakaları üst üste kolayca kayar ve bir kalemin ucuna uygulanabilmektedir (fa.wikipedia).

Grafen, 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nde Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından uygun şekilde izole edilerek karakterize edilmişlerdir (Novoselov ve ark., 2004). Sıradan bir yapışkan bant kullanarak, mikromekanik bölünme veya bant yöntemi adı verilen bir işlemle grafitten grafen tabakalarını çıkarmışlar. Grafen pulları daha sonra bir silikon plaka ("wafer") üzerindeki ince silikon dioksit (silika) tabakasına aktarılmıştır. Silika, grafeni elektriksel olarak izole eder ve onunla zayıf bir şekilde etkileşime girerek neredeyse yüksüz grafen tabakaları sağlamaktadır. SiO<sub>2</sub>'nin altındaki silikon, grafen yük yoğunluğunu geniş bir aralıkta değiştirmek için bir "arka kapı" elektrodu olarak kullanılabilir (en.wikipedia). Novoselov ve Geim, grafen üzerinde bu çalışmayı yaparak bilim dünyasının dikkatini bu yeni malzemeye çekmişler ve 2010 Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmışlardır (Öksüz, 2018).

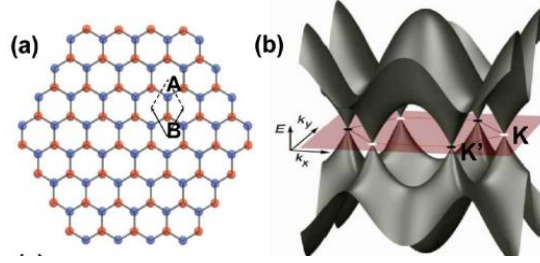
### **1.3.2. Grafenin Özellikleri**

#### **1.3.2.1. Mekanik özellikleri**

Şimdiye kadar test edilen malzemeler arasında grafen bilinen en güçlü malzemedir. Bu malzemenin gerilme mukavemeti 130GPa'dır ve Young modülü (sertlik) 1TPa'ya yakındır (Cao ve ark., 2020). Mekanik özellikleri nedeniyle, grafen nanomekanik sistemlerdeki uygulamalar için umut verici bir adaydır (J.-U. Lee ve ark., 2012). Young modülü, nihai çekme mukavemeti, kırılma tokluğu, kırılma enerjisi ve malzemenin yorulma çatlak ilerlemesine karşı gösterdiği mukavemet, malzemenin mekanik olarak ne kadar dayanıklı olduğunu ortaya koyar (Eroğlu, 2019). 1921 yılında Griffith, kırılma malzemeleri kırma konusunda çığır açan bir çalışma yayınladı. Bu çalışma, kırılma bir sistemin potansiyel enerjisi, çatlak büyümesi ve yeni oluşturulan bir yüzeyin serbest enerjisi arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır. Bu anlayışın sonucu olarak, Griffith kırılma bir maddenin gerçek kırılma gücünün, sahip olduğu kusura değil, atomik bağların doğal gücüne bağlı olduğunu açıkladı ( Lee ve ark., 2008). Grafenin olağanüstü mekanik özelliklerinin nedeni, altıgen kafes oluşturan ve çeşitli düzlemsel deformasyonlara direnen sp<sup>2</sup> bağlarının kararlılığından kaynaklanmaktadır (Papageorgiou ve ark., 2017).

### 1.3.2.2. Elektriksel özellikleri

Grafen kristal yapısı sayesinde dikkat çekici bir bant yapısına sahiptir. Karbon atomları, iki boyutlu bir düzlemde altıgen bir kafes oluşturur. Her karbon atomu, yaklaşık  $1.42\text{\AA}$  uzunluğundaki  $\sigma$  bağlarıyla üç komşu atoma bağlanır (Şekil 1.5). Dördüncü bağ, z-yönünde (düzlem dışında) yönlendirilmiş bir  $\pi$ -bağdır.  $\pi$  orbitali, z eksenini boyunca yönlendirilmiş ve çekirdekte ortalanmış bir çift simetrik lob olarak görselleştirilebilir. Her atom bu  $\pi$ -bağlarından birine sahiptir ve bunlar daha sonra  $\pi$ -bandı ve  $\pi^*$ -bantları oluşturmak üzere birlikte hibritlenir. Bu bantlar, grafenin kendine özgü elektronik özelliklerinin çoğundan sorumludur (Cooper ve ark., 2012).



Şekil 1.5. (a) Birim hücre başına iki atomlu (A ve B) grafen altıgen petek örgüsü. (b) Grafenin 3D bant yapısı (Avouris, 2010).

10 nm kalınlığındaki grafenin elektriksel iletkenliği  $550\text{s/cm}$ 'nin üzerinde rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2008). Ek olarak, grafenin elektrik iletkenliğinin, tek duvarlı karbon nanotüplerden yaklaşık 60 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Grafenin bu elektriksel iletkenliği, geniş sıcaklık aralıklarında da sabit kalır. Bununla birlikte, oda sıcaklığında bile grafen, Fermi hızı ( $v_F \sim 10^6\text{ m/s}$ ) olarak ışığın etkin hızında yarı doğru bir kuantum Hall etkisi sergilemektedir. (Brownson ve ark., 2011).

### 1.3.2.3. Optik özellikleri

Grafenin optik özellikleri de grafenin dikkat çekici özellikleri arasındadır. Grafen, ışıkla güçlü bir şekilde eşleştirilmiştir, bu da tek tabakalı grafeni ışık mikroskobu altında çıplak gözle görmeyi mümkün kılmaktadır. Bozulmamış tek tabakalı grafen, kızılötesi ve görünür aralıkta sabit bir  $\pi\alpha = \%2,3$  absorpsiyona sahiptir. Burada  $\alpha$  ince yapı sabitidir (Liu ve ark., 2011). Grafenin optik iletim miktarının  $\%97.7$ 'ye yakın olduğu bildirilmektedir (Yanwu Zhu ve ark., 2010). Bu optik iletim miktarı, grafen tabaka sayısına bağlıdır, bu tabaka arttıkça optik iletim miktarı azalır (Eroğlu, 2019).

### 1.3.2.4. Grafen bazlı malzemelerin hazırlanması

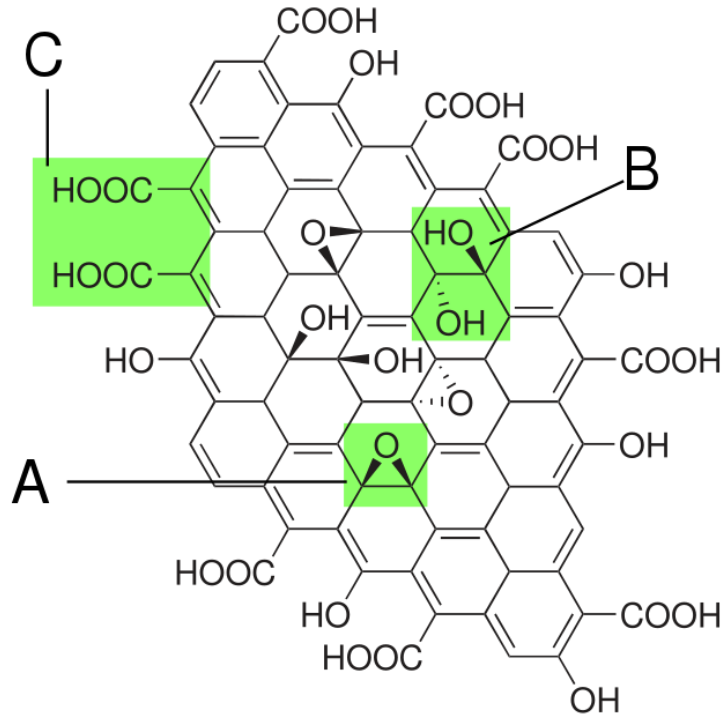
#### 1.3.2.4.1. Grafen Oksit

Grafen oksit (*GO*), 19. yüzyılın başından beri Brodie, Staudemaier, Offeman ve Hummers yöntemleri kullanılarak sentezlenmektedir. *GO*, grafenden farklı olarak yapısında karbon, oksijen ve hidrojen elementlerini farklı oranlarda içermektedir (Yazıcı ve ark., 2016). Grafitin oksidasyon işlemine göre, bahsedilen yöntemler güçlü asitler ve oksidanlar yardımıyla yapılmaktadır. Grafit oksidasyonu için kullanılan asitler ve oksidanlar yöntemleriyle birlikte Çizelge 1.1'de listelenmiştir.

**Çizelge 1.1.** Grafit oksidasyonu ile *GO* elde etme metotları

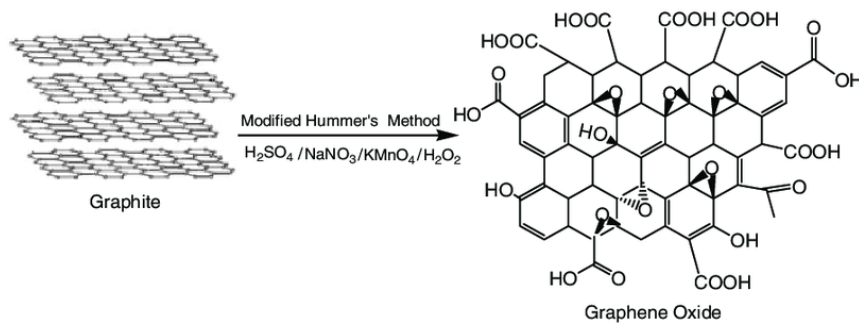
Metot	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Modifiye Hummers
<b>Oksidanlar</b>	HNO <sub>3</sub> KClO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> , KClO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KMnO <sub>4</sub>	Ön oksidasyon: K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Oksidasyon: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub>
<b>Reaksiyon süresi</b>	3-4 gün	1-2 gün	2 saat	Ön oksidasyon: 6 saat Oksidasyon: 2 saat
<b>C–O oranı</b>	2.16	1.85	2.25	1.3

Çizelge 1.1, grafit oksidasyonu için Brodie ve Staudenmaier yöntemlerinin nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve potasyum klorat (KClO<sub>3</sub>) bileşiklerini, Hummers yönteminin ise sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) bileşiklerini kullandığını göstermektedir (Compton ve Nguyen, 2010). Oksidasyon derecesi, kullanılan yöntem, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine bağlıdır (Park ve Ruoff, 2009, H. Kim ve ark., 2010, Menchaca-Campos ve ark., 2013). *GO*'nun stokiyometrisi, *GO* sentezinde kullanılan grafit tozunun partikül boyutuna, grafit tipine ve hazırlama yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, grafen oksit için birçok yapısal model önerilmiş olmasına rağmen, Lerf-Klinowski modelinin *GO* yapısının en olası açıklaması olduğu inanılmaktadır. Bu model, *GO*'yu Şekil 1.6'te gösterildiği gibi epoksit ve hidroksil grupları ve çift bağlar içeren alifatik bölgelerle birbirinden ayrılan bozulmamış aromatik "adalar" olarak tanımlamaktadır (H. Kim ve ark., 2010b). NMR kullanılarak grafen oksit üzerinde yakın zamanda yapılan bir araştırma, grafen oksitin yapısında hidroksil ve epoksi fonksiyonel gruplarına ek olarak karboksil grupları da içerdiğini göstermiştir (Şekil 1.6) (Compton ve Nguyen, 2010).



**Şekil 1.6.** 1998'te fonksiyonel gruplarla önerilen yapı. **A:** Epoksi grupları, **B:** Hidroksil grupları, **C:** Her iki tarafta karboksil grupları.

Şu anda Hummers yöntemi ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) grafen oksit sentezlemek için kullanılan en yaygın yöntemdir (Şekil 1.7) (Marcano ve ark., 2010). Bu yöntem ile grafen tabakalarının birbirinden ayrılması sağlanır ve suda kolayca dağılan grafen oksit elde edilir. *GO*'nun üstün mekanik özellikleri ve suda kolay dağılması nedeniyle uygulama alanları her geçen gün artmaktadır (Doğan, 2018).



**Şekil 1.7.** Hummers yöntemiyle *GO* sentezi

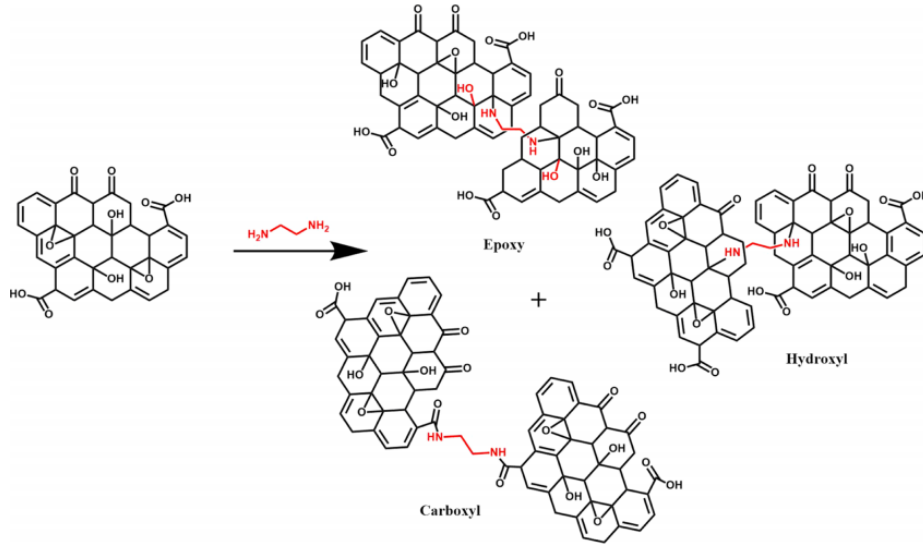
*GO*, olağanüstü mekanik özellikleri (yüksek Young modülü, sertlik ve mükemmel esneklik) ve diğer karbon nanoyapılara kıyasla düşük maliyeti nedeniyle çok çekici olmaktadır (Mazaheri ve ark., 2014). Grafen, hidrofobik bir maddedir ve su içinde kararlı dağılımı ancak uygun yüzey aktif maddelerin eklenmesiyle mümkündür (Pinto ve ark.,

2013). Oksijen içeren grupların varlığı, *GO*'yu hidrofilik yapar ve ayrıca bazı polar çözücülerde çözünür olmasına izin verir (Mazaheri ve ark., 2014). Yüksek mekanik mukavemeti, geniş yüzey alanı ( $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), yüksek hidrofilikliği, iyi biyouyumluluğu ve biyokararlığı ile *GO*, biyokompozitler için ideal bir takviye dolgu maddesi olabilir (Doğan, 2018). Nanokompozitin fizikokimyasal özellikleri, polimer matris içindeki grafen tabakalarının dağılımına ve ayrıca grafen tabakaları ile polimer matris arasındaki ara yüzey bağına bağlıdır. Saf grafen, organik polimerlerle uyumsuzluğundan dolayı homojen kompozitler oluşturamaz. Bunun yerine, *GO* tabakaları, organik polimerlerle daha fazla uyumlulukları nedeniyle polimer nanokompozitler için bir nanodolgu maddesi olarak çok dikkat çekmektedir. Grafenin aksine, grafen oksit elektriksel olarak yalıtkandır, bu da onu iletken nanokompozitlerin sentezi için uygun hale getirmemektedir (Das ve Prusty, 2013).

#### 1.3.2.4.2. Grafen Oksitin Fonksiyonlandırılması

Grafen oksitin yüzeyi büyük miktarda hidroksil grupları, karboksil grupları ve epoksi grupları içermektedir (Wang Yu ve ark., 2020). Bu fonksiyonel gruplardaki değişiklikler sadece mükemmel özelliklerini korumakla kalmaz, aynı zamanda yeni özelliklere sahip fonksiyonel grupları da beraberinde getirir (Bhunja ve ark., 2011). Ayrıca, farklı fonksiyonel gruplar farklı özellikler sergilemektedir. Son zamanlarda; grafen oksiti fonksiyonlandırmak amacıyla kovalent ve kovalent olmayan (nonkovalent) fonksiyonlandırma yöntemleri kullanılmaktadır.

Grafen oksit yüzeyindeki oksijen içeren gruplar, grafen oksit için kovalent bağ fonksiyonlandırılmasını kolaylaştırır. Hidroksil, karboksil ve epoksi grupları, izosiyantasyon, karboksilik asilasyon, epoksi halka açılması ve diazotizasyon gibi yaygın kimyasal reaksiyonlar için kullanılabilir. Kovalent bağ modifikasyonu, işlevselliği artırır. Grafen oksiti kovalent olarak fonksiyonlandırmak için birden fazla strateji vardır (Wang Yu ve ark., 2020). Örneğin, Hung ve ark. üç diamin monomeri (EDA, butilendiamin ve *p*-fenilendiamin) ile çapraz bağlı *GO* tabakaları ve iki amin grubu arasındaki alkil zincir uzunluğundaki bir artışla d-aralığında bir artış göstermişler (Şekil 1.8) (Maslekar ve ark., 2021).



**Şekil 1.8.** Hidroksil, karboksil ve epoksi gibi fonksiyonel gruplar üzerinde etilen diamin monomerleri kullanılarak kovalent fonksiyonlandırma yöntemiyle grafen oksitin fonksiyonlaştırılması

Grafen oksiti fonksiyonlandırmak için kullanılan diğer bir yöntem, kovalent olmayan yöntemdir. Bu yöntemde grafen oksit,  $\pi$  -  $\pi$  bağ etkileşimi, hidrojen bağı, iyon etkileşimi ve elektrostatik etkileşim gibi kuvvetler kullanılarak fonksiyonlandırılabilir. Grafen oksitin bu şekilde fonksiyonlandırılması, kompozit bir malzemenin oluşmasına neden olur. Bu yöntemin en büyük avantajı, grafen oksitin yığın yapısını ve mükemmel özelliklerini korumak ve ayrıca grafen oksitin kararlılığını arttırmaktır (Wang Yu ve ark., 2020).

#### 1.3.2.4.3. Grafen Oksitin Katalizör Olarak Kullanımı

Bielawski ve ark. yakın zamanda, grafen oksitin, çeşitli alkollerin karşılık gelen ketonlara/aldehitlere, alkenlerin karşılık gelen diollara ve alkinlerin karşılık gelen hidratlara oksidasyonunu katalizlemedeki olağanüstü kabiliyetini göstermişler ve bu işlemi "karbokataliz" olarak adlandırmışlardır. "Karbokataliz" amacıyla grafen oksitin kullanımı, aslında kimyasal sentez için birçok olasılık içeren grafen bazlı nanomalzemelerin yeni bir uygulamasıdır. Ayrıca, Bielawski ve ark. tarafından gösterilen reaktivite kapsamının, grafen oksitin yüzey modifikasyonları ve kenar kusurlarının kullanılmasıyla diğer metodolojilere genişletilmesi muhtemeldir. Bu nedenle, fırsat boldur ve "karbokataliz" kavramı şüphesiz kimya ve malzeme biliminde ilgi çekici yeni bir yön olacaktır (Pyun, 2011). Katalizör olarak grafen oksit kullanmanın avantajlarından biri, kararlılığı ve bileşiminde geçiş metallerinin olmamasıdır. Bu nedenle grafen oksit

kombinasyonunda en bol bulunan elementler karbon ve oksijendir ve grafen oksitte geçiş metallere bulunmaması nedeniyle ürünlerin kontaminasyonu kolayca önlenabilir (Dhakshinamoorthy ve ark., 2012). Grafen oksitin çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımı Çizelge 1.2'de özetlenmiştir (Hu ve ark., 2015).

**Çizelge 1.2.** Karbokatalizör Olarak Grafen Türevleri ve Katalizledikleri Reaksiyon Türleri

Katalizör	Reaksiyon tipi	Aktivite kaynağı
GO	Pirollerin dialkilketonlarla kondenzasyonu	Katı asit katalizörü (GO'nun asidik yapısı)
	Epoksitlerin metanol ve diğer birincil alkollerle halka açılması	Katı asit katalizörü (GO'nun asidik yapısı)
	Propanın oksidatif dehidrojenasyonu	Katalitik olarak aktif epoksitlerin etrafındaki hidroksil gruplarının mevcudiyeti, propanın C-H bağ aktivasyonunu dikkate değer ölçüde artırabilir.
	Aktive alkenlere aminlerin aza-Michael katılması	Aktivite için GO yüzeylerinde oksijen işlevlerinin varlığına kabaca atfedilir
	Otomatik tandem oksidasyon-hidrasyon-aldol kenetlenme reaksiyonları	Literatürde belirtilmemiş
Kimyasal işlem görmüş GO	Aminlerin iminlere oksidatif bağlanması	Moleküler oksijen ve amin moleküllerini yakalamada kenar kusurlarında karboksilik asit gruplarının ve eşleşmemiş elektronların sinerjik etkisi
Hidrotermal olarak işlenmiş GO	4-nitrofenolün indirgenmesi	Hidroksil ve alkoksi radikallerinin yanı sıra delikler yararlı yerler olarak, epoksi ve karboksil grupları ise olumsuz yerler olarak
Sülfolanmış GO	Ksilozun furfurala dehidrasyonu	Katı asit katalizörü, aril sülfonik asit grupları ana aktif bölgelerdir

Grafen oksitler, bal peteği benzeri yapıları, yüksek yüzey alanı ve yeni elektriksel özellikleri nedeniyle karbon bazlı malzemeler arasında ana konumu almıştır. Genel olarak, grafen oksit, taban yüzeylerinde ve kenarlarında epoksi, hidroksil ve karboksil gibi çok sayıda oksijenli fonksiyonel grubu içerir. Bu tür fonksiyonel gruplar, çeşitli çözücüler içinde homojen kolloidal süspansiyonlara kimyasal olarak kolayca modifiye edilebilir. Bu nedenle, grafen oksit bazlı malzemeler, kovalent bağ kullanılarak organoamin tarafından kolayca aktive edilebilir. Bu tür kararlı fonksiyonlandırılmış malzemeler, katalizörler, sensörler ve adsorban gibi çeşitli uygulamalar için kimyasal ve farmasötik endüstrilerde kullanılır (Rana ve ark., 2015). Katalitik bileşenlerin grafen üzerine, özellikle GO tabakalarına kolayca bağlanması, araştırma alanının aktif kalması için bir itici güçtür. Ek olarak, grafen ve türevleri, düz tabaka benzeri bir yapıya ve tek bir karbon atomu katmanına sahiptir, böylece düşük kütle transfer direncine sahip

reaktanların kolayca erişebileceği geniş bir açık yüzey alanı sağlar. Grafen tabanlı hem kiral hem de kiral olmayan olanlar da dahil olmak üzere bu türden çok daha fazla hibrit katalizör şu anda yoğun bir şekilde geliştirilmektedir. Katalizörlerin kimya akademisinin ve kimya endüstrisinin gelişim tarihindeki kilometre taşı etkileri göz önüne alındığında, bu yöndeki çabalar, yakın gelecekte her zaman olduğu gibi sıcak kalacaktır. Çalışmaların hem temel araştırmalarda hem de endüstriyel olaylarda geniş kapsamlı etkilere yol açması beklenmektedir (Zhao ve ark., 2021).

#### 1.3.2.4.4. Grafen Oksitin Kiral Katalizör Olarak Kullanımı

Asimetrik organokataliz, enantiyomerik olarak saf doğal ürünlerin, kiral ilaçların, yapı taşlarının ve malzeme kimyası için önemli moleküllerin katalitik üretimi için güçlü ve çevre dostu bir metodoloji olarak ortaya çıkmıştır. Özellikle, tiyoüre türevleri, son yıllarda katalizör tasarımında büyük ilgi görmüştür. Öncü örnekler, tiyoüre bazlı organokatalizörlerin önemli C–C bağ oluşum reaksiyonlarında başarıyla kullanılabilmesini gösteren Jacobsen, Schreiner ve Takemoto'nun çalışmalarını içerir.

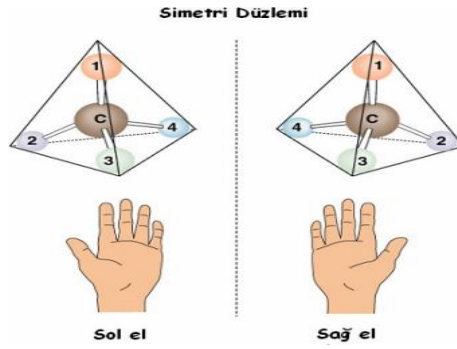
Son on yılda, kiral bir yapı üzerinde hem bir tiyoüre parçası hem de bir amin grubu taşıyan iki işlevli bileşikler, özellikle yararlı organokatalizörler olarak ortaya çıkmış ve organik sentez için muazzam uygulamalar bulmuştur. Üçüncül ve ikincil amin-tiyoürelerle ilgili etkileyici gelişmelerin yanı sıra, daha yakın zamanda, ilk kez 2006 yılında Tsogoeva grubu ve Jacobsen grubu tarafından tanıtılan birincil amin-tiyoüre organokatalizörlerinde önemli ilerleme kaydedilmiştir (V. Serdyuk ve ark., 2013).

Grafen bazlı hibrit katalizörlerin hazırlanması ve katalitik uygulamalarına artan ilgiye rağmen, özellikle yeni kiral bifonksiyonel malzemelerin üretimi ve bunların enantioselektif reaksiyonlarda uygulanması için çalışmalar sürdürülmektedir (Durmaz ve ark., 2020).

#### 1.4. Kirallık

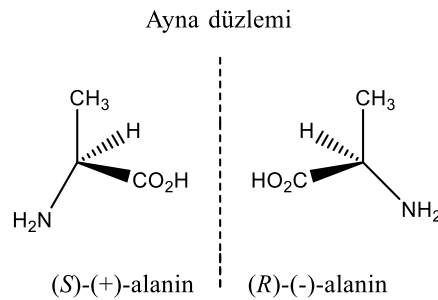
Kiral, Yunanca "el" anlamına gelen cheir kelimesinden türetilmiş bir kelimedir (Stinson, 1984). Kirallık (asimetik); üç boyutlu nesnelerin simetrisinin ana özelliğidir. Bir nesne ayna görüntüsüyle çakışmazsa kiral olarak adlandırılabilir. Kimyasal olarak kirallık terimi, moleküllerin üç boyutlu yapısını tanımlamak için kullanılmaktadır. Bir bileşikte  $sp^3$  hibridizasyonu olan herhangi bir karbon atomuna (veya Si, N, P, S gibi tetrahedral

yapıdaki atomlara) dört farklı grup bağlanırsa bu bileşiğe kiral (asimetrik) denir. Kiral bileşikler molekül içi simetri düzeyine sahip olmadıkları için asimetrik moleküllerdir ve ayna görüntüleri çakışmayan iki konfigürasyon izomerine sahiptirler. Oluşan bu iki izomere enantiyomer denir ve birbirlerine enantiyomerik oldukları söylenir (Şekil 1.9) (Yılmaz, 2015).



Şekil 1.9. Kirallık ve ayna görüntüsü

Enantiyomerler birbirine dönüşmez. Bunun nedeni, kovalent bağların kırılması ve atomların yer değiştirmesi için çok büyük bir enerji girişinin gerekli olmasıdır. Harici asimetrik bir etki olmadıkça, enantiyomerler aynı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Örnek olarak, bir amino asit olan alaninin iki enantiyomerini ele alabiliriz (Şekil 1.10). Çözünürlük, erime noktası, kromatografik alıkonma süresi ve spektroskopik özellikler açısından özdeşler. (*S*) ve (*R*) enantiyomeri karıştırılırsa, ortaya çıkan ürünün fiziksel özellikleri farklı olacaktır; ancak kimyasal bazı özellikleri (kromatografik ve spektroskopik karakterler) değişmeyecektir. Bir karışımdaki iki enantiyomerin oranını hesaplamaya çalışırsak önemli bir sonuca varabiliriz. Dışarıdan asimetrik etkinin devreye girmesiyle, olağan kromatografik ve spektroskopik analiz yöntemleri değişir. Bu yöntem, enantiyomerlerin birbirinden farklı hareket etmelerini ve analizlerini mümkün kılar.

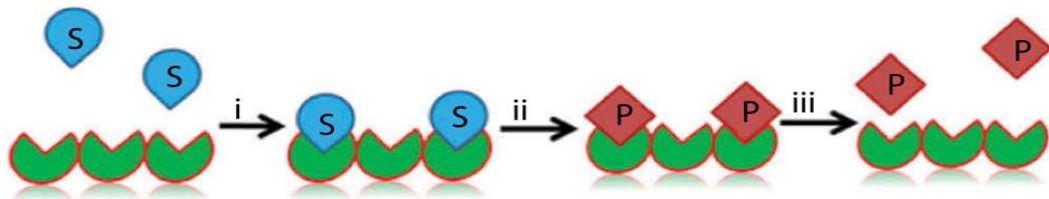


Şekil 1.10. Alanin enantiyomerleri

Enantiyomerler, yalnızca düzlem polarize ışığın düzlemini değiştirmede farklılık gösterir. Bu özellik farkı onları birbirinden ayırır (Durmaz, 2005). Düzlem polarize ışığın polarizasyon düzlemini döndüren bir bileşiğe optikçe aktif denir. Enantiyomerlerin adlandırılması, optikçe aktifliklerine dayanır. Polarize ışığın düzlemini saat yönünde döndüren bileşiğin önünde (+) ön eki bulunur ve polarize ışığın düzlemini saat yönünün tersine döndüren bileşiğin önünde (-) ön eki bulunur (Stinson, 1984).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

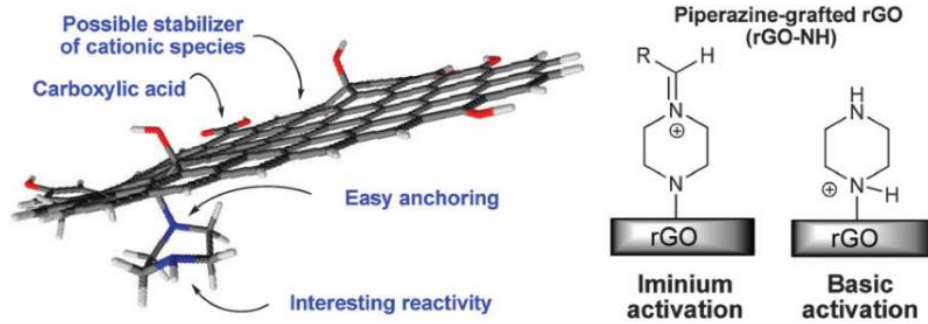
Modern katalitik teknolojilerinde heterojen kataliz, ekonomik olarak daha uygun olması, basit reaksiyon sonu (workup) prosedürleri içermesi, çevresel uyumluluk, düşük maliyet, toksik olmama, reaksiyon karışımlarından kolay ayrılma ve tekrar kullanılabilirlik gibi birçok avantajlarıyla homojen katalize tercih edilmektedir (Rana ve ark., 2015). Yakın tarihe kadar en geniş katalitik materyaller olarak geçiş metalleri, metal oksitler ve aktif metal merkezi içeren hibrit materyaller araştırılmıştır (Hu ve ark., 2015). Son yıllarda, nanobilim ve nanoteknoloji alanındaki artan gelişmeler yüzey katalizinin anlaşılması, pratiği ve uygulamalarında da önemli katkı sağlamıştır (Grunes ve ark., 2003). Örneğin, metal nano partiküllerin geniş yüzey alanları, onları doğal olarak katalitik reaksiyonlarda heterojen katalizörler ya da homojen katalizörler için bir destek materyali yapmaktadır (Astruc ve ark., 2005). Bu amaçla, çok sayıda önemli kimyasal reaksiyon için Co, Au, Ni, Pd ve Pt'e dayanan nanomateryal-bazlı heterojen katalizörler geliştirilmiştir (Schauermann ve ark., 2013; J. Wang ve Gu, 2015). Katalitik prosesler için destek platformları ya da aktif bölgeler olarak işlev gösteren geniş yüzey alanlarına sahip nanomateryal bazlı katalizörler daha fazla katalitik reaksiyonun eş zamanlı olarak gerçekleşmesine olanak sağlar. Heterojen katalizde, substratın katalizörün yüzeyine bağlandığı adsorpsiyon olayı gerçekleşen ilk procestir (Şekil 2.1). Bu nedenle, katı katalizörlerin katalitik aktivitesi, yüzey alanının artışı ile artar. Adsorpsiyon nedeniyle, yüksek yüzey alanı değerleri ve substratlarla kuvvetli etkileşim katalitik aktiviteyi etkileyen anahtar parametrelerdir (Albero ve ark., 2015).



Şekil 2.1. Heterojen katalizin temel basamaklarının resimli gösterimi (i) adsorpsiyon, (ii) reaksiyon, ve (iii) desorpsiyon

Grafen ve kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen türevlerinin katalizör ve destek materyalleri olarak kullanımına ilişkin son beş yılda yapılan çalışma sayısında önemli bir artış gözlenmektedir. Çoğu katalitik sistemlerde, yalın grafen kullanılmamış onun yerine türevlerinden yararlanılmıştır. Bu türevler, grafit oksit (*GiO*), grafen oksit (*GO*), kimyasal/termal olarak indirgenmiş grafen oksit (*rGO*) ve topluca kimyasal olarak

modifiye edilmiş grafen olarak bilinen türevlerdir. Chua ve Pumera, 2015 yılında yaptıkları bir çalışma ile kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen türevlerine ilişkin kataliz çalışmalarını ilgili reaksiyonlara göre, organik redoks reaksiyonları, süstitüsyon reaksiyonları, katılma reaksiyonları, kondenzasyon/hidrasyon/dehidrasyon, hidrojenasyon/dehidrojenasyon, hidroliz, polimerizasyon ve diğer kimyasal dönüşümler olmak üzere sekiz kategoride toplamışlardır. Cid ver ark. (2014) ise *rGO*'i piperazin için bir destek olarak kullanarak bir bifonksiyonel amin katalizörü geliştirmişlerdir (Şekil 2.2). Piperazinde iki azot atomunun varlığı, Knoevenagel–Michael ve aldol reaksiyonlarının gerçekleşmesinde iminyum ve bazik (amonyum) aktivasyon için olası bir kanal sağlamaktadır.



Şekil 2.2. Organik reaksiyonlarda katalizör olarak işlev gören piperazin-aşılansız indirgenmiş grafen oksit (*rGO-NH*)

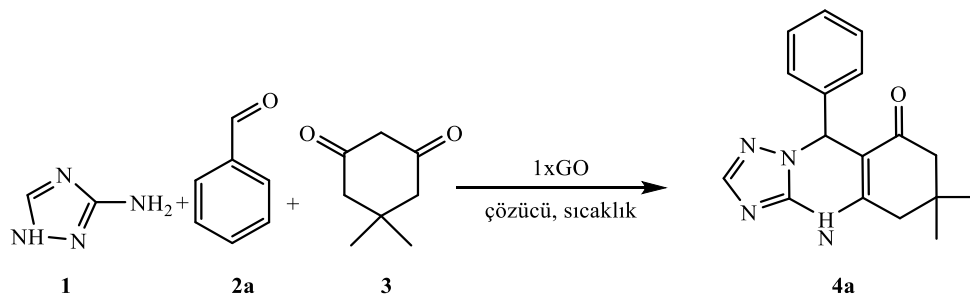
Primer amin ( $-NH_2$ ) ve tersiyer aminlerin ( $-NR_2$ ) *GO* yüzeyine yerleştirilmesi ile hazırlanan bir başka bifonksiyonel amin katalizörü Fan ve ark. (2013) tarafından rapor edilmiş ve *trans*- $\beta$ -nitrostirenin oluşumunda yardımcı katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 2.3). Bifonksiyonel katalizör, *GO*'in amin uçlu silanlarla modifiye edilmesi ile hazırlanmıştır. Benzaldehit ve nitrometan arasındaki klasik bir baz-katalizli nitroaldol reaksiyonunda test edildiğinde, söz konusu katalizör *trans*- $\beta$ -nitrostiren için %99.5 dönüşüm ve %100 seçicilik göstermiştir. Sadece bir tip amin ( $NH_2$  ya da  $NEt_2$ ) içeren materyallerle yapılan kontrol denemeleri ise daha düşük dönüşüm ve seçicilikler vermiştir.



*GO* heterojen malzemelerinin karbokatalitik etkinliği Ebajo ve ark. (2019) tarafından, 3-amino-1,2,4-triazol, benzaldehit ve dimedon arasındaki üç bileşenli siklokondenzasyon reaksiyonunda incelemiştir. Model çok bileşenli reaksiyonda optimal verimleri elde etmek için farklı çözücüler, sıcaklıklar, *GO* miktarları ve farklı oksidasyon derecelerine sahip *GO* malzemeleri denenmiştir (Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2). Sonuçlara göre artan 1×*GO* miktarı ile daha yüksek bir verim elde edildiğinden, ürün verimlerinin *GO* yüklemelerine oldukça bağımlı olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 2.1'deki sonuçlara göre, kullanılan çözücülerden yalnızca etanol ile makul verimler elde edilmiştir. Bu durum etanolün hem homojen 1×*GO* dağılımı için yeterli polaritede olmasından hem de reaktanlar için daha yüksek çözünürlük sağlamasından kaynaklanabilir.

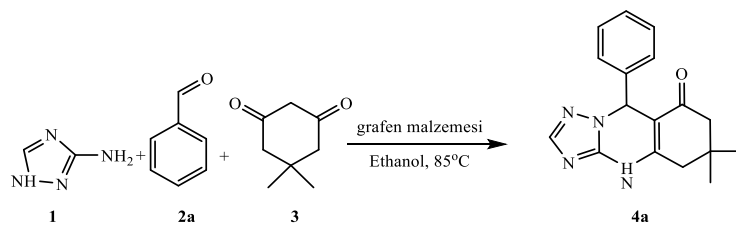
**Çizelge 2.1.** Çeşitli çözücüler, *GO* yüklemeleri ve sıcaklıklarla reaksiyon optimizasyonu.



<sup>a</sup> Girdi	GO Yüklenmesi [mg]	çözücü	Sıcaklık [°C]	Verim [%] <sup>b</sup>
1	25	ACN	85	<5
2	25	EtOH	85	33
3	25	DCM	45	<5
4	25	H <sub>2</sub> O	100	– <sup>b</sup>
5	25	CAN:H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	85	<5
6	25	EtOH:H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	85	<5
7	0	EtOH	85	– <sup>b, e</sup>
8	5	EtOH	85	18
9	50	EtOH	85	37
10	50	EtOH	25	– <sup>b</sup>
11	50	EtOH	45	– <sup>b</sup>
12	50	EtOH	65	35
13	50	EtOH	100	37

<sup>a</sup> Reaksiyonlar, aksi belirtilmedikçe, spesifik çözücüler (10mL) içinde 3-amino-1,2,4-triazol 1 (2 mmol), benzaldehit 2a (2 mmol) ve dimedon 3 (1 mmol) kullanılarak 4 saat boyunca gerçekleştirildi; <sup>b</sup> İzole verim, “–” hiçbir ürünün oluşmadığını gösterir; <sup>c</sup> 2:1 hacim oranı; <sup>d</sup> 1:1 hacim oranı; <sup>e</sup> 12 saat uzatılmış reaksiyon süresinden sonra.

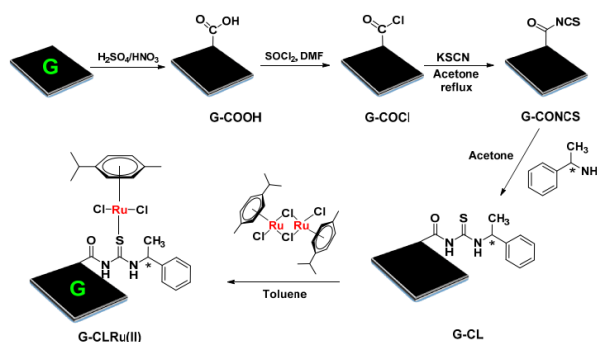
Çizelge 2.2. Farklı grafen malzemelerinin etkinliği.



<sup>a</sup> Girdi	Grafen malzemesi	Reaksiyon süresi	Verim [%] <sup>b</sup>
1	1×GO	240	37
2	2×GO	120	56
3	3×GO	35	95
4	H-GO <sup>c</sup>	240	17
5	r-GO	240	<5
6	Grafit	240	– <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Reaksiyonlar 3-amino-1,2,4-triazol **1** (2mmol), benzaldehit **2a** (2 mmol), dimedon **3** (1 mmol), 50mg grafen materyali kullanılarak ve 85°C'de etanol (10mL) içerisinde gerçekleştirildi. <sup>c</sup>C; <sup>b</sup>İzole verim, “-” hiçbir ürünün oluşmadığını gösterir; <sup>c</sup>GO, Hummers yöntemi kullanılarak hazırlandı.

Metal içeren heterojen asimetric katalizin uygulanması üzerine bir çalışma Mayakrishnan ve ark. (2020) tarafından gerçekleştirilmiştir. Ketonların asimetric transfer hidrojenasyonunda kullanılmak üzere grafen nanotabakalarına bir [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-p-simen)]/kiraltiyöre ligandı kovalent olarak bağlanmış ve Şekil 2.5'te G-CLRu(II) olarak sembolize edilen heterojen katalizör hazırlanmıştır. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, G-CLRu(II) katalizörünün hazırlanması beş basit adımda gerçekleştirilmiştir. G-CLRu(II)'nin yapısı çeşitli spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılarak incelenmiştir.

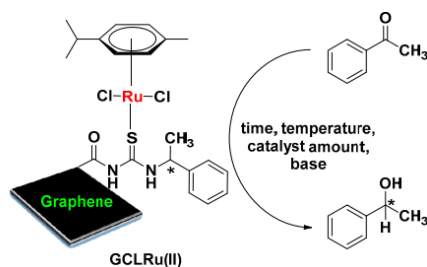


Şekil 2.5. Heterojenleştirilmiş kiral katalizörün [G-CLRu(II)] hazırlanması.

G-CLRu(II) katalizörünün, ketonların asimetric transfer hidrojenasyonuna yönelik iyi katalitik performans gösterdiği belirlenmiştir. Asetofenonun 2-propanol içinde 1-feniletanole indirgenmesi model reaksiyon olarak kullanılmıştır (Çizelge 2.3).

G-CLRu (II)'nin aktivite ve stabilitesinin reaksiyon koşullarından güçlü bir şekilde etkilendiği ortaya koyulmuştur. En uygun reaksiyon koşullarını bulmak için katalizör miktarı, baz, sıcaklık ve süre taranmıştır. Bu katalitik sistemde uygun baz olarak KOH, uygun sıcaklık olarak 82 °C, uygun süre olarak 24 saat ve uygun katalizör miktarı olarak 10 mg rapor edilmiştir. G-CLRu(II) varlığında gerçekleştirilen reaksiyon, %95'in üzerinde verimlilik göstermiş, *ee* %97 olarak ve mutlak konfigürasyon *S* olarak belirlenmiştir.

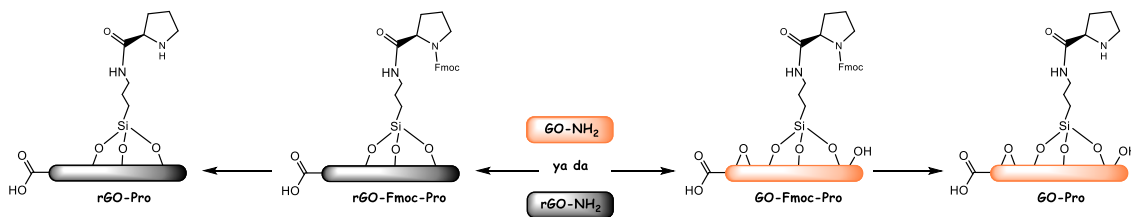
**Çizelge 2.3.** Reaksiyon koşullarının optimizasyonu<sup>a</sup>.



Girdi	Katalizör miktarı (mg)	Baz	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%) <sup>b</sup>	<i>ee</i> (%) <sup>c</sup>
1	0	KOH	82	24	12	-
2	G-CLRu (II), 5	KOH	82	24	43	95
3	G-CLRu (II), 10	KOH	82	24	95	97
4	G-CLRu (II), 15	KOH	82	24	95	96
5	G-CLRu (II), 10	NaOH	82	24	99	83
6	G-CLRu (II), 10	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COK	82	24	99	89
7	G-CLRu (II), 10	KOH	27	24	9	-
8	G-CLRu (II), 10	KOH	50	24	23	93
9	G-CLRu (II), 10	KOH	70	24	47	95
10	G-CLRu (II), 10	KOH	82	2	9	-
11	G-CLRu (II), 10	KOH	82	4	18	92
12	G-CLRu (II), 10	KOH	82	8	36	94
13	G-CLRu (II), 10	KOH	82	12	45	97
14	G-CLRu (II), 10	KOH	82	16	64	95
15	G-CLRu (II), 10	KOH	82	20	88	95

<sup>a</sup> Reaksiyon koşulları: asetofenon (1 mmol), 2-propanol (5 mL) ve baz (1 mmol). <sup>b</sup> GC verimi. <sup>c</sup> *ee*, kiral HPLC ile belirlendi. <sup>d</sup> Katalizör kararlı değildi.

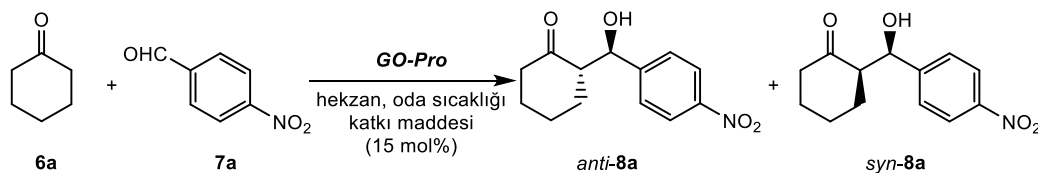
Metal içermeyen heterojen asimetric katalizin uygulanması üzerine bir çalışma Durmaz ve ark. (2020) tarafından gerçekleştirilmiştir. Grafen-destekli prolin-tabanlı iki yeni bifonksiyonel karbokatalizör organoamin-fonksiyonlandırılmış grafen oksit (*GO-NH<sub>2</sub>*) ve indirgenmiş grafen oksit (*rGO-NH<sub>2</sub>*) aracılığıyla hazırlanmıştır (Şekil 2.5). Grafen oksitin yüzey fonksiyonlandırılmasını incelemek üzere Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) gibi farklı teknikler kullanılmıştır.



**Şekil 2.5.** *L*-prolin birimleri taşıyan grafen-tabanlı heterojen katalizörlerin (*GO-Pro* ve *rGO-Pro*) sentezi

Elde edilen materyallerin katalitik özellikleri asimetrik aldol reaksiyonlarında araştırılmış ve *L*-prolin aşılannmış heterojen katalizör *GO-Pro*'nun enantioseçici Aldol reaksiyonu için hekzan içerisinde ılımlı şartlar altında etkili bir katalizör olduğu belirlenmiştir. En iyi sonuçlar benzoik asitin katkı maddesi olarak kullanıldığı şartlar altında elde edilmiştir (Çizelge 2.4). Grafen-tabanlı karbokatalizörün basit bir yıkama prosedürü ile reaksiyon ortamından geri kazanılarak müteakip reaksiyonlarda kullanılabilceği gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, geri kazanılan katalizörün, hem katalitik aktivite hem de seçicilik açısından dört çevrime kadar eşit derecede etkili olduğunu göstermiştir. Beşinci çevrim deneyinde, organik safsızlıkların geçici olarak kirletmesi, yapıdaki küçük değişiklikler veya kümülatif katalizör kaybı nedeniyle katılma ürününün verimi %70'e düşmüştür.

**Çizelge 2.4.** Asit katkı maddelerinin etkisi<sup>a</sup>



Girdi	Asit katkı maddesi	<i>t</i> (gün)	Verim (%) <sup>b</sup>	<i>dr</i> <sup>c</sup> ( <i>anti/syn</i> )	<i>ee</i> <sup>c</sup> (%, <i>anti</i> )
1	—	2	69	64:36	52
2	TFA	7	40	46:54	25
3	Asetik asit	2	85	75:25	76
4	Kloroasetik asit	3	71	77:23	60
5	<i>p</i> -nitrobenzoik asit	3	75	76:24	67
6	Benzoik asit	2	86	59:41	85
7	Benzoik asit <sup>d</sup>	2	88	66:34	79
8	Benzoik asit <sup>e</sup>	5	72	79:21	78
9	Benzoik asit <sup>f</sup>	3	68	78:22	69

<sup>a</sup> Reaksiyon şartları: oda sıcaklığı, *p*-nitrobenzaldehit (0.125 mmol), sikloheksanon (1.25 mmol), *GO-Pro* (50 mg), hekzan (1.0 mL), katkı maddesi (15 mol%). <sup>b</sup> İzole edilen diastereomerlerin birleştirilmiş verimleri. <sup>c</sup> Saf ürünlerin kiral HPLC analizi (Daicel chiralpak AD-H kolon) ile belirlenmiştir. <sup>d</sup> %30 mol katkı maddesi kullanılmıştır. <sup>e</sup> Reaksiyon 4 °C'de gerçekleştirilmiştir. <sup>f</sup> %10 mol H<sub>2</sub>O eklenmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler; Merck, Fluka, Aldrich ya da Acros gibi yabancı firmalardan temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı başlangıç maddeleri laboratuvar koşullarında sentezlenmiştir. Başlangıç malzemeleri ve ara maddelerin sentezi inert atmosfer gerektirdiğinden, tüm cam malzemeler 110°C'de gece boyunca bir etüvde tutulduktan sonra kullanılmıştır. Maddeler reaksiyon ortamına kuru enjektörler yardımıyla ilave edilmiştir (Syringe Technique).

Çözücülerin çoğu susuz olarak kullanılmıştır. Kloroform, etanol, etilasetat ve hekzan gibi ekstra saf özellikteki çözücüler destile edildikten sonra 3Å moleküler sieve (elek) üzerinde saklanmıştır. Toluene, asetonitril ve DMF ise CaH<sub>2</sub> üzerinden destile edilip kurutulduktan sonra azot atmosferi altında 4Å moleküler sieve (elek) veya sodyum parçacıkları üzerinde muhafaza edilmiştir. Aseton susuz CaCl<sub>2</sub> üzerinden destile edilip 4Å moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Katı maddeler 1–2 gün 110 °C'de etüvde bekletildikten sonra desikant olarak mavi renkli silika boncuklarının kullanıldığı vakum desikatöründe muhafaza edilmiştir. Reaksiyonlar İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile izlenerek ürünlerin pek çoğu kolon ve flaş kromatografi ile saflaştırılmıştır. İTK da Merck 60 F<sub>254</sub> silika jel kartlar kullanılırken kolon ve flaş kromatografide adsorban olarak silika jel 60 (230–400 Mesh) kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası ekstraksiyon işlemlerinde organik fazı kurutmak için susuz MgSO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

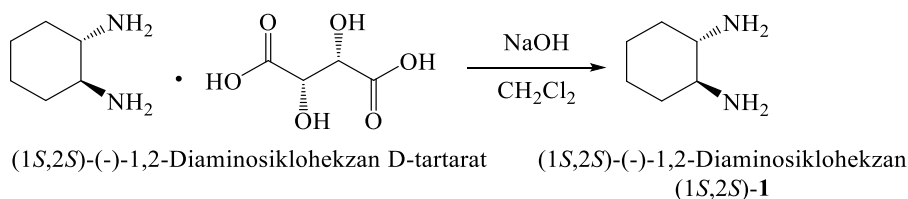
#### 3.2. Kullanılan Aletler

Bu çalışmanın amacına uygun olarak reaksiyonların büyük çoğunluğu azot atmosferi altında susuz ortamda gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamına ilave edilecek kimyasal maddeler uygun ve tamamen kurutulmuş organik çözücüler içinde çözüldükten sonra cam enjektörler yardımıyla ilave edildi. Gerçekleştirilen tüm reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi (İTK) ile izlendi ve reaksiyonlar bitirildikten sonra istenilen ürün ya da ürünler uygun ayırma ve saflaştırma teknikleri ile saflaştırıldı. Saf olarak elde edilen ürünlerin yapıları çeşitli yapı tayini metotlarıyla belirlendi ve bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri incelendi. Çalışmada kullanılan cihaz ve düzenekler; mantolu ısıtıcılar,

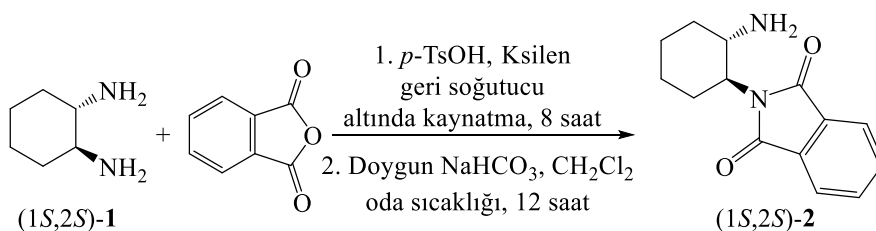
manyetik karıştırıcı ve ısıtıcılar, basınç düşürücü vakum pompası, Rotary evaporatör, erime noktası tayin cihazı, UV lamba-kabinet, FT-IR spektrofotometresi, NMR spektroskopisi, UV spektrofotometresi, elementel analiz ve çeşitli camdan yapılmış düzeneklerdir. Kullanılan organik çözücüler, kolon dolgu maddeleri ve kimyasal maddelerin büyük bir kısmı yurt dışından temin edilmiştir. Çalışmada elde edilen ürünlerin yapı analizleri, Mersin Üniversitesi NMR Analiz Laboratuvarında Bruker 400 MHz spektrometre ile gerçekleştirildi. NMR spektrumunda kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm olarak belirlendi. HPLC analizleri, SPD-20A dedektöre sahip bir Shimadzu HPLC cihazı ile kiral kolonlar kullanılarak gerçekleştirildi.

### 3.3. Sentez Çalışmaları

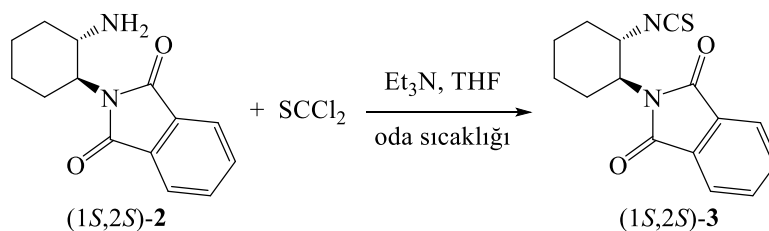
#### 3.3.1. Başlangıç maddelerinin sentezi



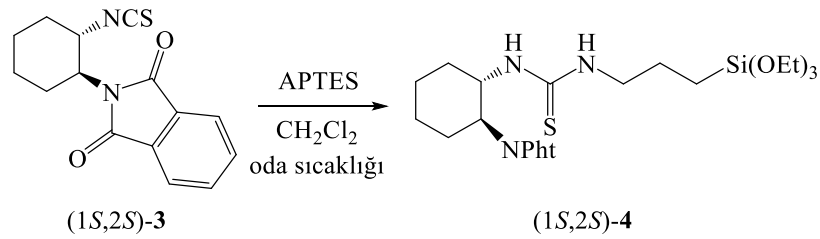
Şekil 3.1. (1*S*,2*S*)-1 diaminosikloheksanın hazırlanışı



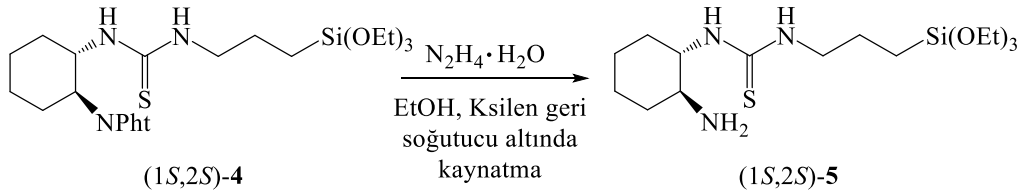
Şekil 3.2. (1*S*,2*S*)-*N*-ftaloil-1,2-diaminosikloheksanın [(1*S*,2*S*)-2] hazırlanışı



Şekil 3.3. (1*S*,2*S*)-*N*-ftaloil-1,2-diaminosikloheksan izotiyosiyanat türevi [(1*S*,2*S*)-3]'ün hazırlanışı

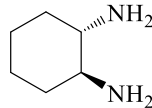


Şekil 3.4. Mono-korunmuş organosilan bileşiği [(1*S*,2*S*)-4]'ün hazırlanışı



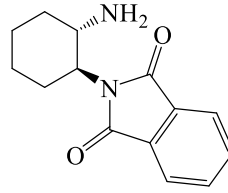
Şekil 3.5. Yapısında primer amin-tiyöre içeren organosilan bileşiği [(1*S*,2*S*)-5]'in hazırlanışı

### 3.3.1.1. (1*S*,2*S*)-Sikloheksan-1,2-diamin (1)



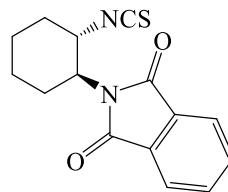
Enantiyomerik olarak saf serbest amin literatür prosedürlerine göre ticari olarak temin edilen ilgili tartarat tuzunun bazla muamelesi (Şekil 3.1) sonucunda elde edilmiştir (Bieszcza ve Gilheany, 2017; Brückner ve Fujii, 2010; Zhu ve ark., 2010). Buna göre, 500 mL'lik tek boyunlu bir balona (1*S*,2*S*)-sikloheksan-1,2-diamin-2,3-dihidroksitartarat (15.1 g, 57 mmol, 1 eq.) alınarak 125 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde süspansiyon edildi. 250 mL'lik bir beherde yer alan NaOH (5.5 g, 138 mmol, 4.8 eq.), saf su (38 mL) ve doymuş NaCl çözeltisi (38 mL) karışımı balona damla damla ilave edilerek, karışımın oda sıcaklığında 1 saat karıştırılması sağlandı. Organik faz, ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve su fazı CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4×50 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar, MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücünün vakum altında uzaklaştırılması ile serbest aminler beyaz kristal katı olarak elde edildi ve 4 °C'de karanlık ortamda saklandı. Verim: 4.4 g, %68; E.N.: 39–41 °C (Lit.: 40–43 °C).

### 3.3.1.2. (1*S*,2*S*)-*N*-Ftaloil-1,2-diaminosikloheksan (2)



Şekil 3.2’de verilen sentez süreci için, 500 mL’lik tek boyunlu bir balona *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O (7.68 g, 40 mmol ) ve ksilen (200 mL) alınarak *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O içerisindeki hidrat suyu azeotropik destilasyon ile çıkarıldı. Su çıkışı tamamlandıktan sonra balona ftalik anhidrit (5.92 g, 40 mmol) ve (1*S*,2*S*)-**1** (4.57 g, 40 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı 8 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı ve ardından oda sıcaklığına soğutuldu. Ksilen-heksan çözücü karışımı eklenerek oluşan katı süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen beyaz katı açık havada kurutuldu. Kuruyan katı balona alınarak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) ve doymuş NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi (20 mL) eklendi ve oda sıcaklığında gece boyu karıştırıldı. Fazlar ayırma hunisi ile ayrıldı ve organik faz, MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen katının erime noktası literatür ile karşılaştırılarak bir sonraki basamakta doğrudan kullanıldı. E.N.: 122–124 °C (Lit.: 123–125 °C) (Kaik ve Gawroński, 2003).

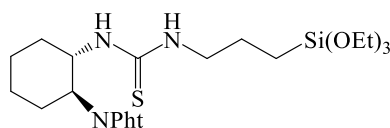
### 3.3.1.3. 2-((1*S*,2*S*)-2-izotiyosiyanosikloheksil)izoindolin-1,3-dion (3)



Şekil 3.3’de verilen izotiyosiyanat türevinin hazırlanması için, 100 mL’lik iki boyunlu bir balona azot atmosferi altında mono-korunmuş amin enantiyomeri (1*S*,2*S*)-**2** (2.44 g, 10 mmol) alınarak 40 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Ardından reaksiyon karışımına Et<sub>3</sub>N (4.22 mL, 30 mmol) eklendi ve karışım buz banyosunda 0 °C’ye soğutuldu. Tiyofosgen (1.16 g, 15 mmol) damla damla karışıma eklendi ve reaksiyon karışımı yavaşça oda sıcaklığına getirilerek 4 saat karıştırıldı. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve kalıntı silika jel üzerinden flaş kromatografi [Heksan/EtOAc

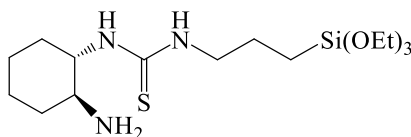
çözücü karışımı (20:1'den 5:1'e) kullanılarak] ile saflaştırıldı (Chen ve ark., 2010). Verim: 2.09 g, %73.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.93–7.81(m, 2H, ArH), 7.79–7.70 (m, 2H, ArH), 4.60–4.45 (m, 1H, CH), 4.24–4.11 (m, 1H, CH), 2.36–2.25 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23–2.10 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.94–1.77 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70–1.55 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50–1.29 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.0, 134.4, 134.2, 131.7, 123.4, 56.9, 54.9, 33.7, 29.0, 24.9, 24.0 ppm.

### 3.3.1.4. Mono-korunmuş organosilan (1*S*,2*S*)-4



Şekil 3.4'de verilen sentez süreci için ise 100 mL'lik iki boyunlu bir balona azot atmosferi altında enantiyomerik olarak saf mono-korunmuş izotiyosiyanat türevi (1*S*,2*S*)-**3** (1.72 g, 6 mmol) alındı ve 25 mL kuru  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de çözüldü. Ardından (3-Aminopropil)trietoksisilan (APTES) (1.33 g, 6 mmol) damla damla reaksiyon ortamına eklendi ve karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve kalıntı silika jel üzerinden flaş kromatografi [Hekzan/EtOAc çözücü karışımı (10:1'den 3:1'e) kullanılarak] ile saflaştırıldı (Calero ve ark., 2008). Verim: 2.65 g, 87%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.85–7.75 (m, 2H), 7.73–7.66 (m, 2H), 6.05–5.90 (m, 1H), 5.69 (bs, 1H), 4.69 (bs, 1H), 4.05–3.94 (m, 1H), 3.81 (q,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 3.25 (bs, 2H), 2.75–2.10 (m, 2H), 2.0–1.72 (m, 3H), 1.64–1.27 (m, 5H), 1.23 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9H), 0.63–0.49 (m, 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  181.4, 168.9, 134.0, 131.8, 123.3, 58.5, 54.9, 33.4, 29.0, 25.4, 24.6, 22.2, 18.3, 7.7 ppm.

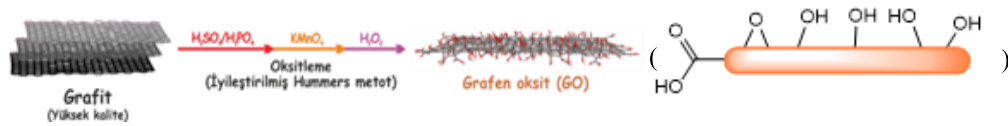
### 3.3.1.5. Organosilan bileşiği (1*S*,2*S*)-5



Şekil 3.5'te verilen sentez için, 100 mL'lik iki boyunlu bir balona alınan mono-korunmuş organosilan bileşiği (1*S*,2*S*)-**4** (2.4 g, 4.73 mmol) 40 mL EtOH içerisinde

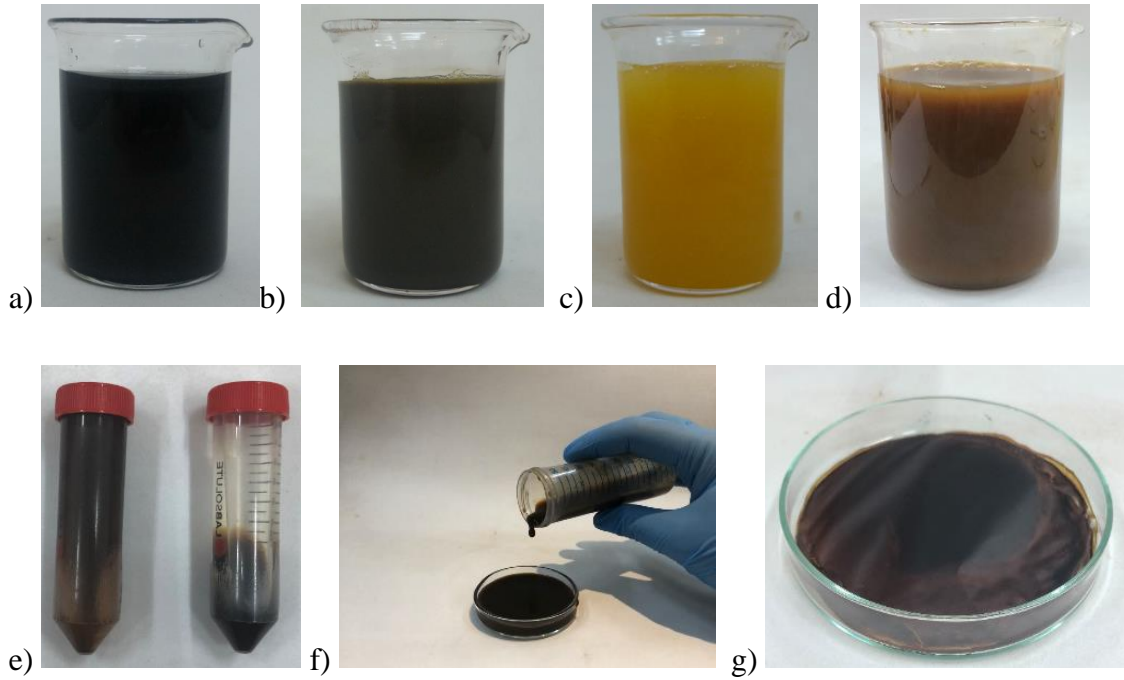
çözüldü ve üzerine enjektör yardımıyla hidrazin hidrat (2.4 mL) damla damla eklendi. Karışım 1 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. İTK ile başlangıç maddesinin tükendiği belirlendi ve oda sıcaklığına soğutulan karışıma 50 mL Et<sub>2</sub>O eklendi ve süzüldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen kalıntı CHCl<sub>3</sub>'de çözüldü ve H<sub>2</sub>O ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen renksiz kalıntı düşük vakum altında kurutuldu ve 4 °C'de karanlık ortamda saklandı.

### 3.3.2. Grafen Oksitin Hazırlanışı



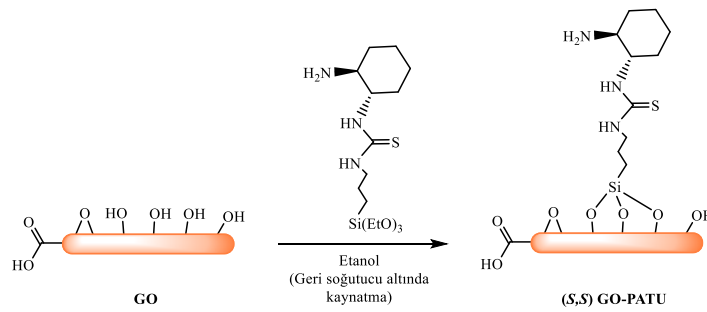
Şekil 3.6. Grafen oksit (GO) sentez şeması

Yüksek saflıkta ithal grafit tozundan dolayı ön oksitlemeye ihtiyaç duyulmadan gerçekleştirilebilen bu sentez aşamasında 3 g grafit tozuna 9:1 oranındaki derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> karışımı yavaşça ilave edilerek homojenlik sağlanıncaya kadar karıştırıldı. Sirkülatörde soğutulan karışım üzerine 18 g KMnO<sub>4</sub> dikkatlice ilave edildi ve 50 °C'ye ısıtılarak 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyonun sonlanmasını sağlamak için, oluşan kahverengi heterojen karışım donmuş saf suya aktarılarak gaz çıkışı sonlanıncaya kadar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (≈7,5 mL) eklendi. Elde edilen açık kahverengi süspansiyon 24 saat dinlendirildikten sonra santrifüj işlemine (10000 rpm; 60 dakika) tabi tutularak saf su ile yıkandı. BaCl<sub>2</sub> çözeltisi ile yapılan yıkama kontrolü sonrasında elde edilen koyu kahverengi çökelti 50 °C'deki vakumlu etüvde 2 gün süresince kurumaya bırakıldı. Şekil 3.7a-7g'de gösterilen bu basamaklar sonucu elde edilen katı GO ileri işlemlerde kullanılmak üzere küçük numuneler halinde karanlık ortamda saklandı. Ancak, saklama koşullarına bağlı olarak yapısal değişikliğe uğrayabilmesinden dolayı ve ileri aşamalarda deneylerde tekrarlanabilirliğin sağlanması için GO taze olarak hazırlanmış ve her seferinde FT-IR ve Raman analizleri ile kontrol edilmiştir.



Şekil 3.7. *GO* sentez basamaklarında gözlenen süspansiyon numunelerine ait fotoğraflar

### 3.3.3. Grafen-bazlı Heterojen Katalizörün Hazırlanışı



Şekil 3.8. Primer amin–tiyoüre modifiye edilmiş grafen-bazlı heterojen katalizörün hazırlanışı

Şekil 3.8’de verilen primer kiral amin–tiyoüre grubu taşıyan bifonksiyonel heterojen katalizörlerin elde edilmesi için gerçekleştirilen bu sentez basamaklarındaki nihai ürün olan organosilan bileşiği bir sonraki aşama olan *GO* tabakalarıyla silan eşleşmesinde kullanılmıştır. Organosilan bileşiklerinin tolüende çözünmemesinden dolayı alkol ortamında gerçekleştirilen silan eşleşmesi için ilgili literatürler göz önünde bulundurulmuştur (Rana ve Jonnalagadda, 2017; Roghani-Mamaqani ve Khezri, 2016). Bu amaçla, 0.7 g *GO* 50 mL EtOH içerisinde 1 saat süresince sonikasyona tabi tutularak tabakalara ayrılmıştır. 0.9 g kiral amin-tiyoüre içeren organosilan bileşiği (1*S*,2*S*)-**5** 50 mL EtOH içerisinde hafif ısıtılarak çözüldükten sonra belirli miktarlarda *GO* süspansiyonuna yavaşça eklendi. 8 saat süresince geri soğutucu altında tutulan karışım

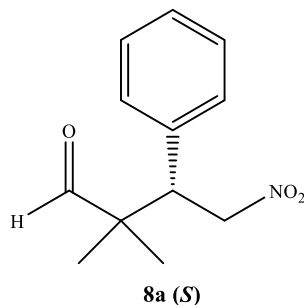
20 dk 12.000 rpm’de santrifüj edildikten sonra EtOH/H<sub>2</sub>O karışımıyla aynı şartlar altında 4 kez yıkandı. Elde edilen siyah renkli malzemeler 40 °C’de vakumlu etüvde kurutuldu. Grafen oksit tabakası üzerinde primer amin-tiyoüre içeren birimleri taşıyan bu nanomalzemeler (*S,S*)*GO-PATU* olarak kodlanmış ve 4 °C’de karanlık ortamda saklanmıştır.

### 3.3.4. Asimetrik Michael katılma reaksiyonları için genel prosedür

İzobütiraldehit **6a** ya da siklopentankarboksaldehit **6b** (4 ekiv. ya da 5 ekiv.), nitroalken **7b–7g** (1 ekiv.) ya da maleimid **9b–9g** (1 ekiv.), (*S,S*) *GO-PATU* (25 mg) ve katkı maddesinin (0.015 mmol) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0 mL) içerisindeki karışımına oda sıcaklığında eklendi. Reaksiyon karışımı başlangıç maddesinin tükendiği İTK ile belirleninceye kadar (24–72 saat) karıştırıldı. Ardından, karışım santrifüj edildi ve diklorometan kısmı ayrıldı. Çözücü uçuruldu ve kalıntı bir Pasteur pipete doldurulmuş silika jelde hekzan/etil asetat karışımı kullanılarak ayrıldı. Rasemik Michael katılma ürünleri rasemik bir primer amin tiyoüre organokatalizörü kullanılarak hazırlandı. Tüm katılma ürünleri **8a–8f** ve **10a–10g** literatürde bilinmektedir ve analitik ve spektroskopik veriler rapor edilenlerle uyumludur. Michael ürünlerinin mutlak konfigürasyonları, HPLC alıkonma süreleri literatürlerle karşılaştırılarak belirlendi (Bai, Peng, ve ark., 2010; Bai, Xu, ve ark., 2010; Durmaz ve Sirit, 2013a, 2013b).

### 3.3.5. Asimetrik Michael Katılma Ürünlerinin Karakterizasyonu

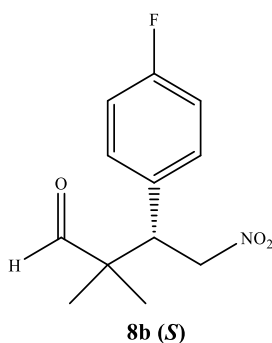
#### 3.3.5.1. (*S*)-2,2-Dimetil-4-nitro-3-fenilbütanal (**8a**)



Verim: 78%; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CHCl<sub>3</sub>): δ = 9.45 (s, 1H), 7.27–7.23 (m, 3H), 7.14–7.11 (m, 2H), 4.81–4.75 (dd, *J* = 13.1, 11.3 Hz, 1H), 4.64–4.60 (dd, *J* = 13.1, 4.3 Hz, 1H),

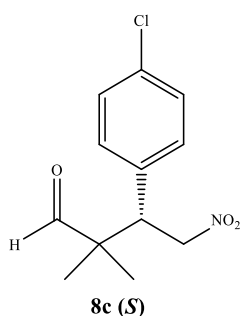
3.73–3.69 (dd,  $J = 11.4, 4.3$  Hz, 1H), 1.06 (s, 3H), 0.93 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 80/20, akış hızı 0.7 mL/dk, 25 °C, 254 nm:  $t_R$  (majör) = 26.6 dk,  $t_R$  (minör) = 18.9 dk.

### 3.3.5.2. (S)-3-(4-Florofenil)-2,2-dimetil-4-nitrobütanal (8b)



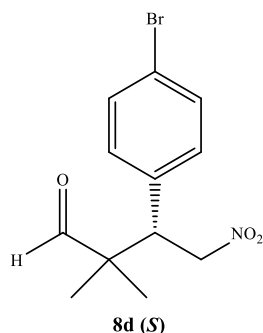
Verim: 71%;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.50$  (s, 1H), 7.20–7.15 (m, 2H), 7.05–6.99 (m, 2H), 4.84–4.78 (dd,  $J = 13.0, 11.4$  Hz, 1H), 4.70–4.66 (dd,  $J = 13.1, 4.2$  Hz, 1H), 3.79–3.75 (dd,  $J = 11.4, 4.2$  Hz, 1H), 1.12 (s, 3H), 1.00 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan /2-propanol = 80/20, akış hızı 0.7 mL/dk, 25 °C, 210 nm:  $t_R$  (majör) = 26.8 min,  $t_R$  (minör) = 15.7 dk.

### 3.3.5.3. (S)-3-(4-Klorofenil)-2,2-dimetil-4-nitrobütanal (8c)



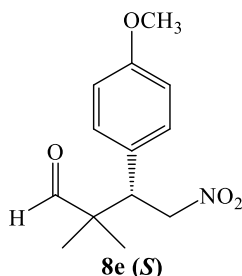
Verim: %73;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.49$  (s, 1H), 7.35–7.26 (m, 2H), 7.18–7.09 (m, 2H), 4.85–4.78 (dd,  $J = 13.1, 11.4$  Hz, 1H), 4.72–4.64 (dd,  $J = 13.1, 4.2$  Hz, 1H), 3.79–3.72 (dd,  $J = 11.4, 4.2$  Hz, 1H), 1.11 (s, 3H), 1.00 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 80/20, akış hızı 0.7 mL/dk, 25 °C, 254 nm):  $t_R$  (majör) = 28.1 dakika,  $t_R$  (minör) = 17.9 dk.

### 3.3.5.4. (S)-3-(4-Bromofenil)-2,2-dimetil-4-nitrobütanal (8d)



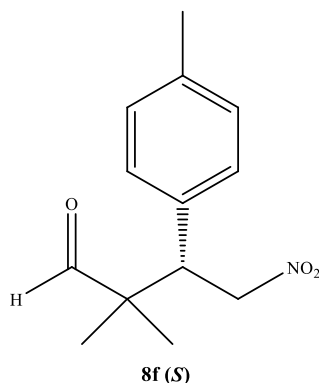
Verim: %74;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.43$  (s, 1H), 7.42–7.39 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.04–7.01 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 4.78–4.72 (dd,  $J = 13.1, 11.4$  Hz, 1H), 4.64–4.61 (dd,  $J = 13.2, 4.2$  Hz, 1H), 3.71–3.67 (dd,  $J = 11.4, 4.1$  Hz, 1H), 1.05 (s, 3H), 0.94 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 80/20, akış hızı 0.7 mL/dk, 25 °C, 254 nm:  $t_R$  (majör) = 30.6 dk,  $t_R$  (minör) = 20.7 dk.

### 3.3.5.5. (S)-3-(4-Metoksifenil)-2,2-dimetil-4-nitrobütanal (8e)



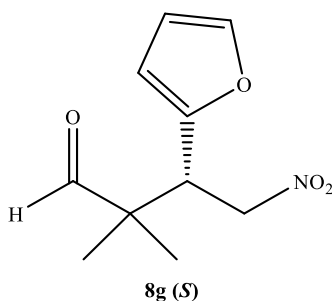
Verim: %69;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.45$  (s, 1H), 7.06–7.02 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.80–6.76 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 4.77–4.70 (dd,  $J = 12.8, 11.4$  Hz, 1H), 4.61–4.56 (dd,  $J = 12.9, 4.2$  Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.68–3.63 (dd,  $J = 11.4, 4.3$  Hz, 1H), 1.05 (s, 3H), 0.93 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 80/20, akış hızı 0.7 mL/dk, 25 °C, 254 nm:  $t_R$  (majör) = 29.8 dakika,  $t_R$  (minör) = 20.2 dk.

### 3.3.5.6. (S)-2,2-Dimetil-4-nitro-3-p-tolilbütanal (8f)



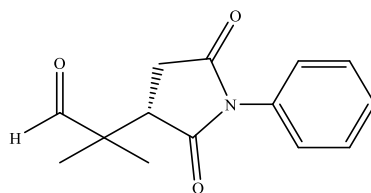
Verim: %78; HPLC:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.46 (s, 1H), 7.06 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 7.00 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 4.79–4.72 (dd,  $J$  = 13.0, 11.3 Hz, 1H), 4.62–4.57 (dd,  $J$  = 12.9, 4.2 Hz, 1H), 3.69–3.64 (dd,  $J$  = 11.3, 4.2 Hz, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 0.93 (s, 3H) ppm; Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 80/20, akış hızı 0.7 mL/dk, 25 °C, 230 nm:  $t_R$  (majör) = 21.3 dk,  $t_R$  (minör) = 15,3 dk.

### 3.3.5.7. (S)-3-(Furan-2-il)-2,2-dimetil-4-nitrobütanal (8g)



Verim: %67;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.45 (s, 1H), 7.30 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 6.26–6.23 (dd,  $J$  = 3.3, 1.9 Hz, 1H), 6.15 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1H), 4.74–4.63 (m, 1H), 4.54–4.49 (dd,  $J$  = 13.4, 3.9 Hz, 1H), 3.87–3.83 (dd,  $J$  = 11.0, 3.9 Hz, 1H), 1.11 (s, 3H), 0.98 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 80/20, akış hızı 0.7 mL/dak, 25 oC, 230 nm:  $t_R$  (majör) = 19.5 dk,  $t_R$  (minör) = 12,5 dk.

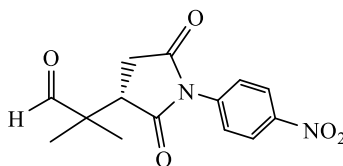
### 3.3.5.8. (S)-2-(2,5-Diokso-1-fenilpirrolidin-3-il)-2-metilpropanal (10a)



10a

Verim: %80;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.49 (s, 1H), 7.48–7.43 (m, 2H), 7.40–7.35 (m, 1H), 7.27–7.25 (m, 2H), 3.15–3.11 (dd,  $J$  = 9.5, 5.5 Hz, 1H), 2.99–2.92 (dd,  $J$  = 18.3, 9.6 Hz, 1H), 2.63–2.57 (dd,  $J$  = 18.3, 5.5 Hz, 1H), 1.30 (s, 3H), 1.26 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, heksan/2-propanol = 75/25, akış hızı 0.7 mL/dk, 25 °C, 220 nm:  $t_R$  (majör) = 29.5 dk,  $t_R$  (minör) = 34,6 dk.

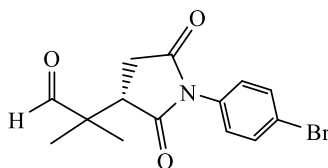
### 3.3.5.9. (S)-2-Metil-2-(1-(4-nitrofenil)-2,5 dioksopirrolidin-3-il)propanal (10b)



10b

Verim: %58;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.40 (s, 1H), 8.28–8.25 (m, 2H), 7.53–7.49 (m, 2H), 3.06–3.02 (dd,  $J$  = 9.7, 5.5 Hz, 1H), 2.98–2.91 (dd,  $J$  = 18.0, 9.6 Hz, 1H), 2.62–2.57 (dd,  $J$  = 18.1, 5.5 Hz, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.25 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, heksan/2-propanol = 85/15, akış hızı 1.0 mL/dk, 25 °C, 254 nm:  $t_R$  (majör) = 82.9 dk,  $t_R$  (minör) = 91.6 dk.

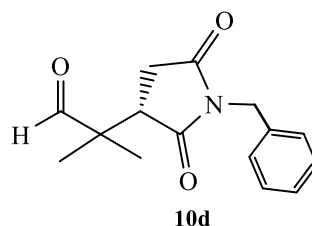
### 3.3.5.10. (S)-2-(1-(4-Bromofenil)-2,5-dioksopirrolidin-3-il)-2-metilpropanal (10c)



10c

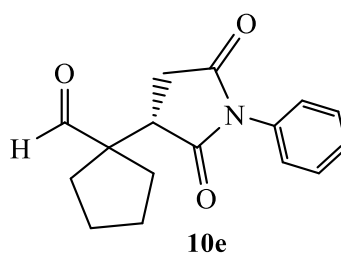
Verim: %76;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.47$  (s, 1H), 7.60–7.56 (m, 2H), 7.20–7.16 (m, 2H), 3.11–3.08 (dd,  $J = 9.6, 5.6$  Hz, 1H), 2.99–2.92 (dd,  $J = 18.3, 9.5$  Hz, 1H), 2.63–2.57 (dd,  $J = 18.2, 5.6$  Hz, 1H), 1.34 (s, 3H), 1.27 (s, 3H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 75/25, akış hızı 0.6 mL/dk, 25 °C, 240 nm:  $t_R$  (majör) = 32.5 dk,  $t_R$  (minör) = 48.1 dk.

### 3.3.5.11. (S)-2-(1-Benzil-2,5-dioksopirrolidin-3-il)-2-metilpropanal (10d)



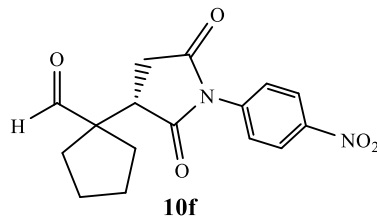
Verim: %83;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.47$  (s, 1H), 7.36–7.25 (m, 5H), 4.68–7.63 (dd,  $J = 20.7\text{--}14.2$  Hz, 2H), 3.04–3.00 (dd,  $J = 9.4, 5.5$  Hz, 1H), 2.84–2.77 (dd,  $J = 18.3, 9.3$  Hz, 1H), 2.47–2.41 (dd,  $J = 18.3, 5.4$  Hz, 1H), 1.15 (s, 6H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, hekzan/2-propanol = 80/20, akış hızı 0.6 mL/dk, 25 °C, 254 nm:  $t_R$  (majör) = 16.8 dk,  $t_R$  (minör) = 39.6 dk.

### 3.3.5.12. (S)-1-(2,5-Diokso-1-fenilpirrolidin-3 il)siklopentankarbaldehit (10e)



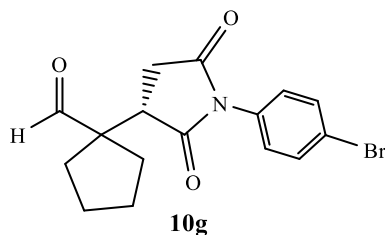
Verim: %85;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.37$  (s, 1H), 7.48–7.40 (m, 2H), 7.39–7.35 (m, 1H), 7.3–7.28 (m, 2H), 3.03–3.00 (dd,  $J = 9.6, 5.2$  Hz, 1H), 2.98–2.91 (dd,  $J = 17.4, 9.6$  Hz, 1H), 2.59–2.53 (dd,  $J = 17.4, 5.1$  Hz, 1H), 2.32–2.27 (m, 1H), 2.09–2.03 (m, 2H), 1.86–1.69 (m, 5H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 75/25, akış hızı 0.6 mL/dk, 25 °C, 240 nm:  $t_R$  (majör) = 33.9 dk,  $t_R$  (minör) = 44,3 dk.

**3.3.5.13. (S)-1-(1-(4-Nitrofenil)-2,5-dioksopirolidin-3-il)siklopentankarbaldehit (10f)**



Verim: %69;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.33$  (s, 1H), 8.33–8.29 (m, 2H), 7.59–7.55 (m, 2H), 3.01–2.96 (m, 2H), 2.62–2.54 (m, 1H), 2.42–2.36 (m, 1H), 2.11–2.04 (m, 2H), 1.88–1.80 (m, 4H), 1.75–1.69 (m, 1H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 65/35, akış hızı 1.0 mL/dk, 25 °C, 254 nm:  $t_R$  (majör) = 23.9 dk,  $t_R$  (minör) = 44,0 dk.

**3.3.5.14. (S)-1-(1-(4-Bromofenil)-2,5-dioksopirolidin-3-il)siklopentankarbaldehit(10g)**



Verim: %79;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.35$  (s, 1H), 7.60–7.56 (m, 2H), 7.22–7.18 (m, 2H), 3.00–2.90 (m, 2H), 2.59–2.50 (m, 1H), 2.38–2.30 (m, 1H), 2.11–2.01 (m, 2H), 1.87–1.78 (m, 4H), 1.78–1.68 (m, 1H) ppm; HPLC: Daicel Chiralpak OD-H, hekzan/2-propanol = 70/30, akış hızı 1.0 mL/dk, 25 °C, 254 nm:  $t_R$  (majör) = 30.8 dk,  $t_R$  (minör) = 61.9 dk.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

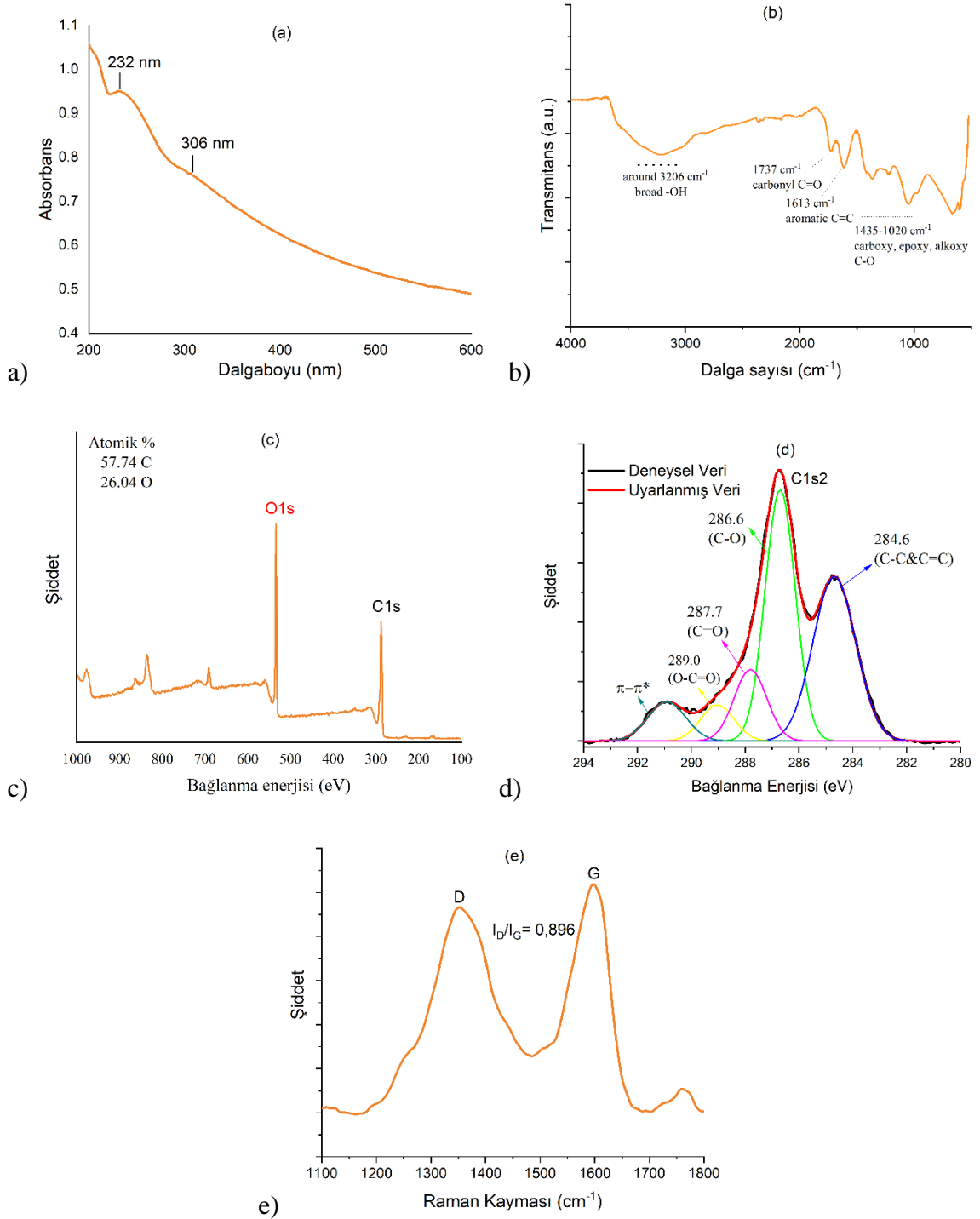
### 4.1. Çalışmanın Önemi

Asimetrik kataliz, ilaç ve parfüm endüstrileri ile zirai kimyasallar için önemli malzemeler olan enantiyomerik olarak saf kiral moleküllerin sentezinde önemli bir yöntemdir ve çok geniş imkanlar sağlar. Son on yılda çok sayıda yüksek derecede seçici kiral katalizörler geliştirilmiş olmasına karşın, endüstriyel proseslerde çoğu homojen asimetrik katalizörün pratik uygulaması, yüksek maliyetleri ve aynı zamanda organik ürünlerden iz miktardaki toksik metallerin uzaklaştırılmasındaki zorluklar nedeniyle oldukça kısıtlı kalmaktadır. Homojen asimetrik katalizörlerin heterojenleştirilmesi, bu problemlerin üstesinden gelmek için makul bir yaklaşım sunmaktadır. Heterojenleştirilmiş katalizörler; homojen eşdeğerlerine benzer üniform yapılara ve kusursuz olarak tasarlanmış aktif bölgelere sahiptir ve dolayısıyla hem homojen (yüksek aktivite ve seçicilik) ve hem de heterojen (reaksiyon karışımından kolay ayrılma) sistemlerin en iyi özelliklerini bir araya getirir. Dolayısıyla bu çalışmada, enantiyoseçici Michael katılma reaksiyonlarında heterojen katalizör olarak kullanmak üzere grafene kovalent olarak primer amin-tiyoüre birimlerinin yerleştirilmesi için yeni bir yaklaşım sunulmuştur.

### 4.2. Grafen Oksit (GO)'in Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

Elde edilen GO malzemesinin detaylı karakterizasyonu yapısal ve morfolojik olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Bu aşamada UV-Vis, FT-IR, Raman, XPS, SEM ve TEM metotları kullanılmıştır. GO çözeltisi için Şekil 4.1a'da verilen UV-Vis spektrumunda 232 ve 306 nm'de gözlenen pikler sırasıyla C=C bağından kaynaklanan  $\pi-\pi^*$  ve C=O bağından kaynaklanan  $n-\pi^*$  geçişlerine ait GO karakteristik absorpsiyon bantlarını sergilemektedir (Parhizkar ve ark., 2017). Şekil 4.1b'de sunulan FT-IR spektrumunda ise GO'ya ait karakteristik pikler elde edilmiştir. 3206  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen geniş bant GO tabakalarında bulunan -OH gruplarının, 1737  $\text{cm}^{-1}$  ve 1613  $\text{cm}^{-1}$ 'deki kuvvetli pikler sırasıyla karbonil (C=O) ve aromatik karbon (C=C) gruplarının varlığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, 1435–1020  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki diğer karakteristik pikler ise GO tabakasında bulunan farklı fonksiyonel gruplardaki C-O

bağına ait titreşim bantlarıdır (Kumar ve ark., 2012; Diby Ossonon ve Daniel Bélanger, 2017; Zor ve ark., 2014).

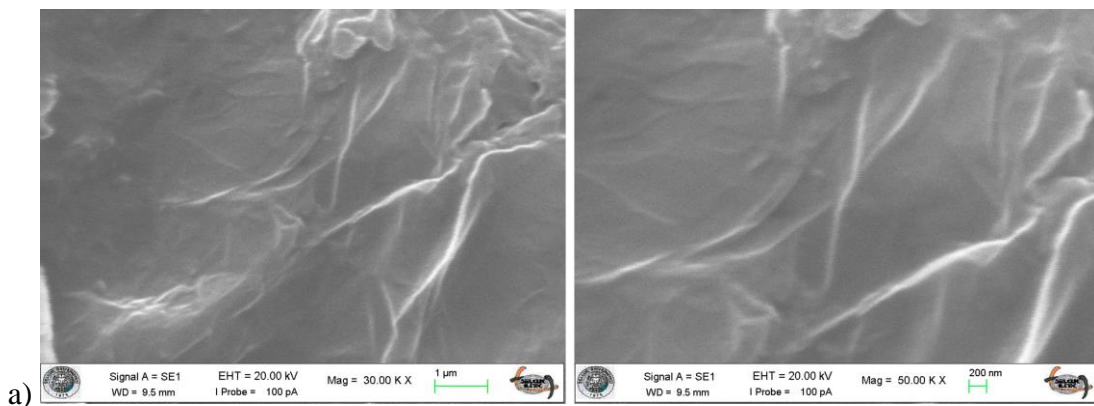


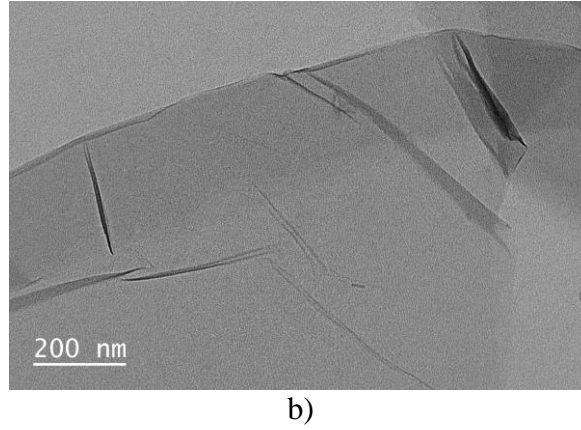
**Şekil 4.1** GO'ya ait a) UV-Vis spektrumu b) FT-IR spektrumu c) Tam aralık XPS spektrumu d) Çözümleme yapılmış C1s XPS spektrumu e) Raman spektrumu

Temel yapıdaki karbon ve oksijen atomlarının varlığı (Şekil 4.1) XPS analizi ile de teyit edilmiştir. Şekil 4.1c'de verilen tam aralık XPS analizinden de görüleceği gibi, karbon ve oksijen atomlarına ait piklerin (sırasıyla 287.3 ve 533.7 eV merkezli) elde

edilmesinin yanı sıra bu atomlar arasındaki oranın ( $C:O=2.2$ ) yaklaşık 2 civarında bulunması ideal bir *GO* yapısının elde edildiğini göstermektedir (Dreyer ve ark., 2010). Bununla birlikte, çözünme (dekonvolüsyon) yapılmış C1s XPS analizinde (Şekil 4.1d) gözlenen sonuçlardaki 284.6, 286.6, 287.7 ve 289.0 eV'daki alanlar sırasıyla C-C/C=C, C-O, C=O ve O=C-O karakteristik bağlarının varlığını doğrulamaktadır (Johra ve ark., 2014). Ayrıca, C-O ve C=O bağlarına ait alanların yüksek şiddetle elde edilmesi yüzey ve kenar fonksiyonel grupların yüksek oranda olduğunu, dolayısıyla başarılı bir oksitlemenin gerçekleştirildiğini göstermektedir. Karbon temelli malzemeler için kullanılabilen diğer bir yapısal karakterizasyon olan Raman spektroskopisi ile elde edilen *GO* spektrumu ise Şekil 4.1e'de verilmiştir. Burada 1352 (D bandı) ve 1598 (G bandı)  $cm^{-1}$  değerlerinde gözlenen karakteristik pikler *GO* tabakasındaki  $sp^3$  ve  $sp^2$  karbon atomlarının varlığını göstermektedir. Bu piklerden elde edilen  $I_D/I_G$  oranı da (0.896) literatüre uyumlu olarak belirlenmiştir (Huang ve ark., 2011; Stankovich ve ark., 2007; Zor ve ark., 2017). Sonuç olarak, yapısal karakterizasyona yönelik bu değerlendirmeler elde edilen *GO* yapısının literatürle uyumlu olarak ideal bir niteliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Elde edilen *GO* malzemesinin morfolojik karakterizasyonunda ise SEM ve TEM teknikleri kullanılmıştır. Şekil 4.2a ve Şekil 4.2b'de farklı boyutlarda verilen bu karakterizasyonlarda çarşaf benzeri SEM (Şekil 4.2a) görüntülerinin yanı sıra, tabaka kalınlığının oldukça az olduğunu gösteren TEM (Şekil 4.2b) görüntüsü elde edilmiştir. Bu görüntüler *GO* yapısına ait ince tabakaların varlığını, diğer bir ifade ile elde edilen malzemenin nano boyutta olduğunu doğrulamaktadır. Bu morfolojik sonuçlar elde edilen *GO* yapısının ileri çalışmalarda kullanılmak üzere uygun nitelikte bir nano malzeme niteliği taşıdığını göstermektedir.



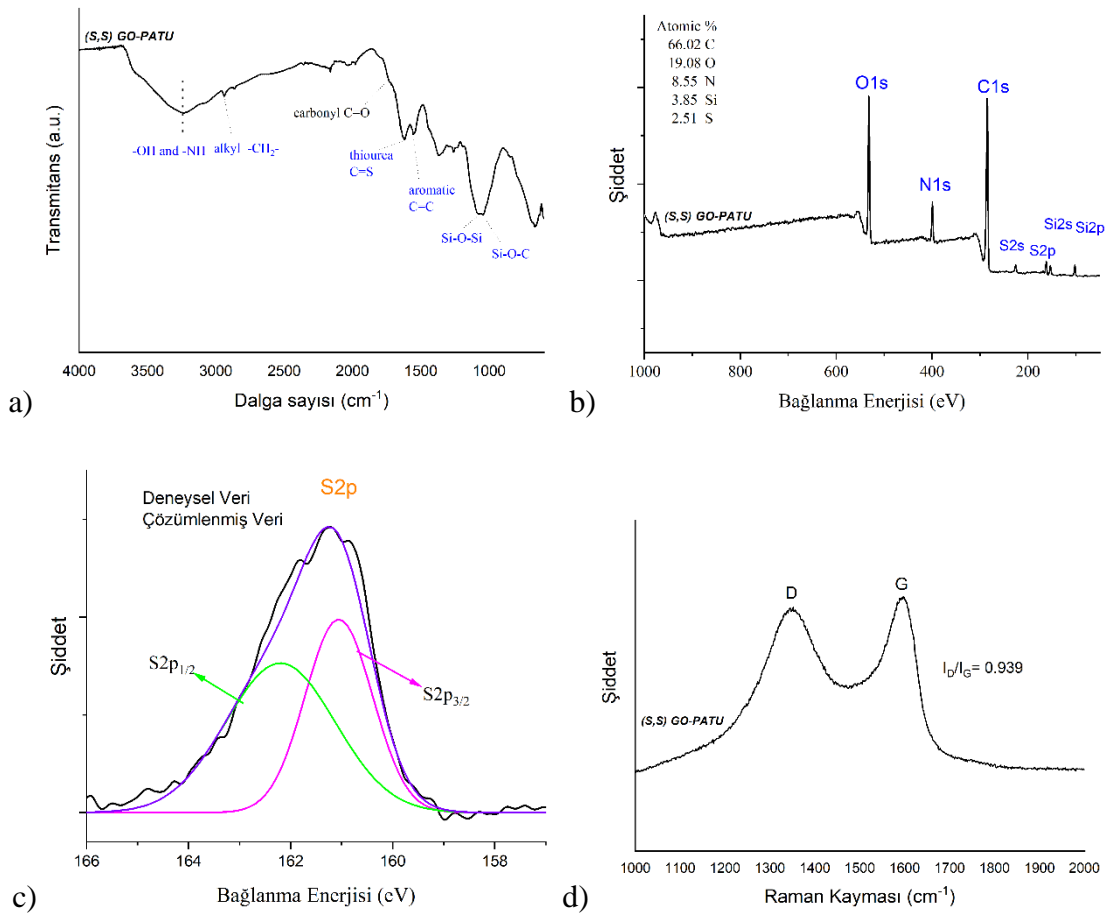


Şekil 4.2 GO tabakalarına ait a) SEM (30K ve 50K büyütme) ve b) TEM görüntüleri

### 4.3. (S,S) GO-PATU'nun Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

Sentezi yapılan (S,S)-GO-PATU nanomalzemesinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. (S,S)-GO-PATU için elde edilen yapısal spektrumlar Şekil 4.3'de verilmiştir. Elde edilen FT-IR spektrumlarında (Şekil 4.3a), GO tabakalarına ait karakteristik titreşim piklerinin ( $1733\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil C=O,  $1556\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C,  $3200\text{ cm}^{-1}$  civarı O-H vb.) yanı sıra organosilan bileşiğinin tabakalara bağlanmasından kaynaklanan Si-O-Si ve Si-O-C karakteristik gerilme pikleri sırasıyla  $1092$  ve  $1036\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş olup, literatürle uyum içerisindedir (Kim ve Kim, 2014; Tao ve ark., 2013). Bunların yanı sıra FT-IR spektrumunda  $1630\text{ cm}^{-1}$  civarı gözlenen titreşim piki tiyoüre grubuna ait C=S bağının varlığını doğrulamaktadır (Alkan ve ark., 2011; Durmaz ve Sirit, 2013b). Yapısal karakterizasyon amacıyla gerçekleştirilen XPS analizlerinden tam aralık tarama sonuçları Şekil 4.3b'de verilmiştir. Bu spektrumda da C, O, N, Si ve S atomlarının varlığını gösteren karakteristik bağ enerjilerinde (Kim ve Kim, 2014) şiddetli pikler gözlenmiştir. (S,S)-GO-PATU için bu ortalama değerler sırasıyla  $285.0$ ,  $531.8$ ,  $399.2$ ,  $102.1$  ve  $161.8\text{ eV}$ 'da elde edilmiştir. Malzemelerin içerdiği atomik yüzdeler arasında C/O oranları da grafen türevlerinin farklılığı ile uyumlu bir nitelik sergilemektedir. Bunların yanı sıra, her iki tam aralık XPS spektrumunda nanomalzemelerin içerdiği kükürt atomundan dolayı  $162\text{ eV}$  civarı gözlenen S2p bağ enerjisine ait karakteristik pik tiyoüre grubunun varlığını da doğrulamaktadır (Liang ve ark., 2016; Yu et al., 2017). (S,S)-GO-PATU'nun içerdiği kükürt atomuna ait S2p pikleri ele alınarak yapılan örnek çözümüleme (dekonvolüsyon) sonuçları ise Şekil 4.3c'de verilmiştir. Bu çözümülemede, S<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> ve S<sub>2p<sub>1/2</sub></sub> için sırasıyla  $161.1$  ve  $162.2\text{ eV}$ 'da gözlenen bağlanma enerjileri literatürle uyum içerisindedir (Liang ve ark., 2016; Xia ve ark., 2018). Şekil

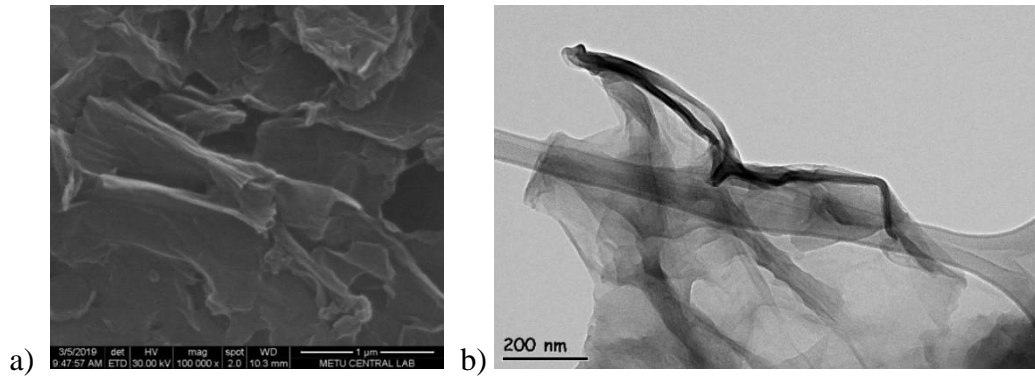
4.3d’de (*S,S*)-*GO-PATU* için verilen Raman spektrumlarında ise 1348 ve 1596  $\text{cm}^{-1}$  civarı gözlenen pikler grafen türevlerinin varlığını doğrulamaktadır (Lei ve ark., 2016). Ayrıca, bu spektrumlar arasındaki  $I_D/I_G$  oranları sırasıyla 0.939 olarak tespit edilmiş olup grafen oksit tabakasının varlığını doğrulamaktadır. Sonuç olarak, bu yapısal karakterizasyonlar yapısında primer kiral amin-tiyöre grubu taşıyan bifonksiyonel heterojen nanomalzemeler olan (*S,S*)-*GO-PATU*’nun başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.



**Şekil 4.3** (*S,S*)-*GO-PATU* nanomalzemeleri için a) FT-IR spektrumları b) Tam aralık XPS spektrumları c) Çözümleme yapılmış S2p XPS spektrumu d) Raman spektrumu

Yapısal karakterizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilen, bifonksiyonel heterojen nanomalzeme olan (*S,S*)-*GO-PATU*’nun nano boyutta tabakalara sahip olduğu morfolojik olarak SEM ve TEM teknikleriyle incelenmiştir. Şekil 4.4a’da verilen SEM ve Şekil 4.4b’de verilen TEM görüntüleri, elde edilen nanomalzemenin içerdiği grafen tabakalarının varlığını göstermektedir. Bu sonuçlar, karakteristik grafen yapılarına benzer şekilde düşük sayıda tabaka sayılarına sahip yapıların bulunduğunu ve hedeflenen nano boyuttaki malzemelerin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. Elde edilen bu

malzemeler enantiyoseçici reaksiyonlarda kullanılmak üzere 4 °C’de karanlık ortamda saklanmıştır.



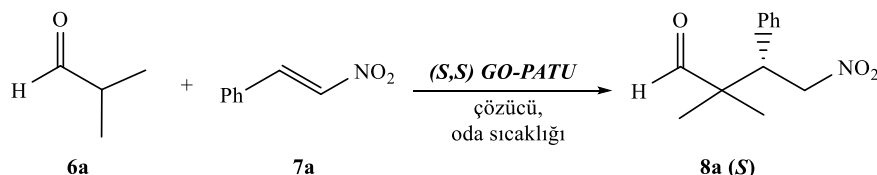
Şekil 4.4 (S,S) *GO-PATU* nanomalzemesine ait a) SEM ve b) TEM görüntüleri

#### 4.4. Sentezlenen Heterojen Katalizörlerin Enantiyoseçici Reaksiyonlarda Kullanımı

Grafenin primer amin-tiyöre kiral birimleri için etkili bir destek materyali olabileceği ve istenen katalitik özellikleri sağlayabileceği öngörüsüyle hazırlanan heterojen katalizörlerden (S,S)-*GO-PATU*, izobütiraldehit ve *trans-β*-Nitrostiren arasındaki Michael reaksiyonunda şartların optimizasyonunda kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çözücü olarak öncelikle su denenmiş ve Michael ürünü %44 verim ve %47 *ee* ile elde edilmiştir (Çizelge 4.1, girdi 1). (S,S) *GO-PATU* ile gerçekleştirilen reaksiyonda seçici olarak (S)-konfigürasyonda Michael katılma ürününün elde edildiği literatür verilerinden yararlanarak belirlenmiştir. Verim ve seçiciliği artırmak üzere katkı maddesi olarak PhCOOH su içerisindeki reaksiyona %15 mol miktarında eklenmiş ve bu durumda verimin bir miktar arttığı ancak enantiyoseçiciliğin aynı kaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.1, girdi 2). Reaksiyon hekzan içerisinde gerçekleştirildiğinde ise hem verim hem de enantiyoseçicilikte düşüş gözlenmiştir (Çizelge 4.1, girdi 3). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde ise hem verim hem de enantiyoseçicilik yönünden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.1, girdi 4). Ardından, çeşitli katkı maddelerinin asimetrik Michael reaksiyonuna etkisi araştırılmıştır. Kimyasal verim ve stereoseçiciliklerin kullanılan katkı maddesine bağlı olarak önemli ölçüde farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. 4-nitrobenzoik asit katkı maddesi olarak kullanıldığında verim ve enantiyomerik aşırılıkta bir miktar artış elde edilmiştir (Çizelge 4.1, girdi 5). En iyi verim ve stereoseçicilik *L*- ve *D*-kamforsulfonik asit (*L*- ve *D*-CSA) katkı maddesi olarak kullanıldığında gözlenmiştir (Çizelge 4.1, girdi 6-7). Düşük sıcaklığın

enantiyoseçicilik üzerine etkisini belirlemek üzere reaksiyon 4°C’de de gerçekleştirilmiş ancak oda sıcaklığındakinden daha iyi sonuç elde edilememiştir (Çizelge 4.1, girdi 8). *(S,S)*-*GO-PATU* katalizörlüğünde *L*-CSA varlığındaki reaksiyon, çözücü olarak su içerisinde de gerçekleştirilmiş fakat düşük verim ve seçicilik elde edilmiştir (Çizelge 4.1, girdi 9). *L*-tartarik asit, 4-Dimetilaminopiridin (DMAP) ve 1,4-diazabisiklo[2.2.2]oktan (DABCO) da katkı maddesi olarak denenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1’de özetlenmiştir (girdi 10–12). Çizelge 4.1’te özetlenen sonuçlara göre en iyi sonuçların *(S,S)*-*GO-PATU* ile CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde ve *L*-CSA varlığında elde edildiği tespit edilmiş ve substrat çalışmaları katalizör ile optimize şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 4.1.** *(S,S)*-*GO-PATU* katalizörlüğünde gerçekleştirilen *trans*-β-Nitrostiren ile izobütiraldehit arasındaki Michael reaksiyonunun optimizasyonu<sup>a</sup>



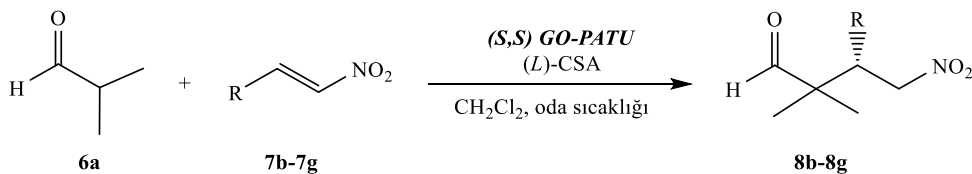
Girdi	Katalizör	Çözücü	Katki maddesi (15 mol%)	Verim (%) <sup>b</sup>	<i>ee</i> <sup>c</sup>
1	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	H <sub>2</sub> O	–	44	47 ( <i>S</i> )
2	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	H <sub>2</sub> O	PhCO <sub>2</sub> H	57	47 ( <i>S</i> )
3	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	Hekzan	PhCO <sub>2</sub> H	29	38 ( <i>S</i> )
4	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PhCO <sub>2</sub> H	68	69 ( <i>S</i> )
5	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub> PhCO <sub>2</sub> H	74	75 ( <i>S</i> )
6	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>L</i> -CSA <sup>d</sup>	78	<b>92</b> ( <i>S</i> )
7	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>D</i> -CSA	76	<b>89</b> ( <i>S</i> )
8	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>L</i> -CSA <sup>e</sup>	71	<b>90</b> ( <i>S</i> )
9	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	H <sub>2</sub> O	<i>L</i> -CSA	53	45 ( <i>S</i> )
10	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>L</i> -tartaric acid	64	72 ( <i>S</i> )
11	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMAP	55	69 ( <i>S</i> )
12	<i>(S,S)</i> - <i>GO-PATU</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DABCO	62	77 ( <i>S</i> )

<sup>a</sup> Reaksiyon şartları: *trans*-β-Nitrostiren (0.1 mmol), izobütiraldehit (0.5 mmol), *(S,S)*-*GO-PATU* (25 mg), katkı maddesi (0.015 mmol), çözücü (1.0 mL). <sup>b</sup> İzole edilmiş verim <sup>c</sup> Kiral HPLC analizi ile belirlenmiştir

<sup>d</sup> CSA : Kamforsulfonik asit. <sup>e</sup> Reaksiyon 4 °C’de gerçekleştirilmiştir

Reaksiyonun kapsam ve kısıtlamalarını belirlemek üzere bir dizi β-nitrostiren türevi optimize edilmiş şartlar altında *(S,S)*-*GO-PATU* katalizörlüğünde etkileştirilmiştir. Çizelge 4.1’de verilen sonuçlara göre, nitroalkenlerin aromatik halkalarında çeşitli elektron çekici ve elektron salıcı grupların varlığı, enantiyoseçicilikleri (%80–91 *ee*) ve verimleri (%66–78) hafif biçimde etkilemiştir. Elde edilen Michael katılma ürünlerine ilişkin HPLC kromatogramları eklerde verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** İzobütiraldehitin çeşitli nitroalkenlere optimize şartlar altında CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde Michael katılmasına ilişkin substrat çalışmaları<sup>a</sup>



Girdi	R	Ürün	Verim (%) <sup>b</sup>	ee (%) <sup>c</sup>
1	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>8b</b>	71	80
2	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>8c</b>	73	91
3	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>8d</b>	74	87
4	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>8e</b>	69	91
5	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>8f</b>	78	90
6	2-furyl	<b>8g</b>	67	87

<sup>a</sup> Reaksiyon şartları: oda sıcaklığı, nitroalken (1 ekiv.), izobütiraldehit (5 ekiv.), (S,S)-GO-PATU (25mg), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0 mL), L-CSA (15 mol%). <sup>b</sup> İzole edilmiş verim. <sup>c</sup> Kiral HPLC analizi (Daicel chiralcel OD-H kolon) ile belirlenmiştir.

Yeni tasarlanmış grafen bazlı heterojen katalizör (S,S)-GO-PATU'nun kullanılabilirliğini, maleimidlere izobütiraldehit (**6a**) ve siklopentakarboksaldehit (**6b**)'nin asimetrik Michael ilavesindeki performansı inceleyerek daha da genişlettik. Bu reaksiyonla enantiyomerik olarak saf süksinimitler elde edilebilir ve biyolojik olarak aktif önemli bileşiklere dönüştürülebilir (Chauhan ve ark., 2013; Torregrosa-Chinillach et al., 2018). Bu reaksiyonda heterojen katalizörlerin kullanımının literatürde çok sınırlı olduğu da bilinmektedir (Szöllösi ve Kozma, 2018). Reaksiyonlar optimize edilmiş koşullar altında gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Reaksiyonlar genellikle, iyi enantioseçicilik (%77-95 ee) ile orta ila yüksek verimler (%58-85) istenen ilave ürünleri verdi ve farklı elektron veren ve elektron çeken gruplar da iyi tolere edildi. İlave ürünlerin **10a-10f** konfigürasyonu, HPLC alıkonma süreleri önceki raporlarla karşılaştırılarak (S) olarak belirlendi (Kokotos, 2013; Ma ve ark., 2011).

**Çizelge 4.3.** Aldehitlerin (*S,S*) *GO-PATU*<sup>a</sup> tarafından katalizlenen *N*-süstitüe maleimidlerle enantioseçici konjuge katılma reaksiyonları

Reaction scheme: Aldehyde (6a-6b) + Maleimide (9a-9g)  $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{rt}]{(S,S)\text{-}GO\text{-}PATU, (L)\text{-}CSA}$  Product (10a-10g)

Girdi	Aldehit	R	Ürün	Verim (%) <sup>b</sup>	<i>ee</i> (%) <sup>c</sup>
1	<b>6a</b>	Ph	<b>10a</b>	80	94
2	<b>6a</b>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10b</b>	58	77
3	<b>6a</b>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10c</b>	76	91
4	<b>6a</b>	Bn	<b>10d</b>	83	95
5	<b>6b</b>	Ph	<b>10e</b>	85	89
6	<b>6b</b>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10f</b>	69	87
7	<b>6b</b>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10g</b>	79	89

<sup>a</sup> Reaksiyon koşulları: oda sıcaklığı, maleimid (1 ekiv.), aldehit 6a veya 6b (4 ekiv.), (*S,S*)-*GO-PATU* (25mg), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0 mL), L-CSA (%15 mol). <sup>b</sup> İzole edilmiş verim. <sup>c</sup> Saf ürünlerin kiral HPLC analizi (Daicel OD-H veya AD-H kolonu) ile belirlenmiştir.

Reaksiyonların mekanik yönü daha fazla araştırma gerektirmesine rağmen, katı kiral grafen yüzeyinin enantioseçiciliğe etki açısından önemli ve aktif bir rol oynayabileceği açıktır. Aldehitin kiral iskeletin amin grupları tarafından aktivasyonu enamin ara ürününün oluşumuna yol açarken, nitroalken/maleimid kısmı ise tiyöüre birimleri, kamforsülfonik asit ve katalizörün kenarlarındaki karboksilik asitler tarafından sağlanan bir H-bağı etkileşimleri ağı ile aktive edilebilir. Yüksek enantioseçicilik, enaminin nitrostiren ya da maleimidin sadece bir yüzünden saldırısına bağlı olarak gözlenir.

Optimize edilmiş reaksiyon şartları altında izobütiraldehit ve *trans*-β-nitrostiren arasındaki asimetric Michael reaksiyonunda (*S,S*)-*GO-PATU*'nun heterojen katalizör olarak yeniden kullanım verimliliği de araştırılmıştır. Bu amaçla, reaksiyonunun ilk kez gerçekleştirilmesinin ardından, reaksiyon karışımı santrifüj edildi ve elde edilen katı kalıntı etil asetat ile yıkanarak, vakum altında kurutuldu ve bir sonraki katalitik çalışma için tekrar kullanıldı. Sonuçlar, geri kazanılan katalizörün, hem katalitik aktivite hem de seçicilik açısından yedi çevrime kadar eşit derecede etkili olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.4). Elde edilen sonuçlar grafen tabanlı heterojen katalizörün incelenen reaksiyonda etkili biçimde yeniden kullanılabilirliğini göstermektedir.

**Çizelge 4.4.** İzobütiraldehitin *trans*- $\beta$ -nitrostyrene asimetric Michael katılması reaksiyonunda (*S,S*)-*GO-PATU* ile yeniden kullanım denemeleri<sup>a</sup> (Reaksiyon için Çizelge 4.3'ye bakınız)

Girdi	Çevrim	Verim (%) <sup>b</sup>	<i>ee</i> <sup>c</sup> (%)
1	1	78	92
2	2	75	91
3	3	77	89
4	4	74	89
5	5	70	91
6	6	66	90
7	7	69	82

<sup>a</sup> Reaksiyon şartları: oda sıcaklığı, *trans*- $\beta$ -Nitrostyrene (0.05 mmol), isobutyraldehyde (0.2 mmol), (*S,S*)-*GO-PATU* (25 mg), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0 mL), *L*-CSA (15 mol%). Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı santrifüj edildi ve katalitik materyal birkaç kez EtOAc ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve sonraki çevrimde doğrudan kullanıldı.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Grafen-tabanlı ve yapısında primer amin–tiyoüre birimleri taşıyan malzemenin sentezi için gerekli olan organosilan bileşiği (1*S*,2*S*)-**5**, (1*S*,2*S*)-Sikloheksan-1,2-diaminden çıkılarak dört basamakta sentezlendi.
- Sentezlenen organosilan bileşiği (1*S*,2*S*)-**5**, grafen oksit (*GO*) ile silan eşleşmesi ile etkileştirilerek heterojen katalizör (*S,S*)-*GO-PATU* hazırlandı.
- Elde edilen (*S,S*)-*GO-PATU* katalizörünün yapısı UV-Vis, FT-IR, Raman, XPS, SEM ve TEM metotları kullanılarak aydınlatıldı.
- Elde edilen grafen-bazlı heterojen katalizör, aldehitlerin  $\beta$ -nitrostiren ve maleimid türevlerine enantiyoseçici Michael katılması reaksiyonlarında test edildi.
- Katılma tepkimelerinde elde edilen ürünler saflaştırılarak yapıları <sup>1</sup>H NMR ile doğrulandı ve enantiyomerik fazlalıkları (*ee*) HPLC’de kiral kolonlar kullanılarak belirlendi.
- Optimizasyon çalışmalarında reaksiyonlar için en ideal şartların oda sıcaklığında katalizör varlığında çözücü olarak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, katkı maddesi olarak da L-CSA (%15 mol)’nın kullanıldığı şartlar olduğu belirlendi.
- Optimize şartlar altında farklı nitrostiren ve maleimid türevleri ile substrat çalışmaları gerçekleştirildi ve katılma ürünleri maksimum %85 verim ve %95 enantiyomerik fazlalık (*ee*) ile elde edildi.
- (*S,S*)-*GO-PATU* heterojen katalizörünün izobütiraldehitin *trans*- $\beta$ -nitrostirene asimetric Michael katılması reaksiyonunda geri kazanılarak yeniden kullanım çalışmaları da gerçekleştirildi ve katalizörün hem katalitik aktivite hem de seçicilik açısından yedi çevrime kadar aktif olduğu belirlendi.
- Sonuç olarak sentezlenen grafen-tabanlı malzemenin farklı enantiyoseçici reaksiyonlarda da heterojen katalizör olarak kullanılabilceği ve aktif etki gösterebileceği değerlendirilmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Akar, N. (2013). *Selenyum Nanoparçacıkları İçeren Membranların Sentezi ve Atıksu Arıtımında Kullanım Potansiyelinin İncelenmesi*.  
<http://160.75.100.38/handle/11527/8881>
- Albero, J., Materials, H. G.-A. C., & 2015, U. (2015). Graphenes in heterogeneous catalysis. In *Wiley Online Library*.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118998939#page=87>
- Alkan, C., Tek, Y., & Kahraman, D. (2011). Preparation and characterization of a series of thiourea derivatives as phase change materials for thermal energy storage. *TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY*, 35(5), 769–777.
- Astruc, D., Lu, F., & Aranzaes, J. R. (2005). Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(48), 7852–7872. <https://doi.org/10.1002/anie.200500766>
- Ateş, İ. (2015). *Orta öğretim kimya eğitiminde nanobilim ve nanoteknolojinin yeri*. Marmara Üniversitesi, Yüksek lisans tezi.
- Avouris, P. (2010). Graphene: Electronic and photonic properties and devices. In *Nano Letters* (Vol. 10, Issue 11, pp. 4285–4294). American Chemical Society.  
<https://doi.org/10.1021/nl102824h>
- Azlouk, M., Durmaz, M., Zor, E., & Bingol, H. (2020). Graphene-based recyclable and bifunctional heterogeneous chiral catalyst for direct asymmetric aldol reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122298.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122298>
- Bai, J. F., Peng, L., Wang, L. L., Wang, L. X., & Xu, X. Y. (2010). Chiral primary amine thiourea promoted highly enantioselective Michael reactions of isobutylaldehyde with maleimides. *Tetrahedron*, 66(46), 8928–8932.  
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.09.044>
- Bai, J. F., Xu, X. Y., Huang, Q. C., Peng, L., & Wang, L. X. (2010). Highly asymmetric Michael additions of  $\alpha,\alpha$ -disubstituted aldehydes to  $\beta$ -nitroalkenes promoted by chiral pyrrolidine-thiourea bifunctional catalysts. *Tetrahedron Letters*, 51(21), 2803–2805. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.03.039>
- Bethune, D. S., Klang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/363605a0>
- Bhunja, P., Hwang, E., Min, M., Lee, J., Seo, S., Some, S., & Lee, H. (2011). A non-

- volatile memory device consisting of graphene oxide covalently functionalized with ionic liquid. *Chemical Communications*, 48(6), 913–915. <https://doi.org/10.1039/C1CC16225J>
- Bieszczad, B., & Gilheany, D. G. (2017). Asymmetric Grignard Synthesis of Tertiary Alcohols through Rational Ligand Design. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(15), 4272–4276. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201610462>
- Boehm, H. P., Setton, R., & Stumpp, E. (1994). International union of pure and applied chemistry inorganic chemistry division commission on high temperature and solid state chemistry\* nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure and Applied Chemistry*. <https://doi.org/10.1351/pac199466091893>
- Brownson, D. A. C., Kampouris, D. K., & Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. In *Journal of Power Sources* (Vol. 196, Issue 11, pp. 4873–4885). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.022>
- Brückner, H., & Fujii, N. (2010). Free and Peptide-Bound D-Amino Acids in Chemistry and Life Sciences. *Chemistry & Biodiversity*, 7(6), 1333–1336. <https://doi.org/10.1002/CBDV.201000114>
- Buzea, C., Pacheco, I. I., & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>
- Calero, P., Martínez-Mañez, R., Sancenón, F., & Soto, J. (2008). Synthesis, Characterisation and Optical Properties of Silica Nanoparticles Coated with Anthracene Fluorophore and Thiourea Hydrogen-Bonding Subunits. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(36), 5649–5658. <https://doi.org/10.1002/EJIC.200800721>
- Cao, K., Feng, S., Han, Y., Gao, L., Hue Ly, T., Xu, Z., & Lu, Y. (2020). Elastic straining of free-standing monolayer graphene. *Nature Communications*, 11(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14130-0>
- Chauhan, P., Kaur, J., & Chimni, S. S. (2013). Asymmetric Organocatalytic Addition Reactions of Maleimides: A Promising Approach Towards the Synthesis of Chiral Succinimide Derivatives. *Chemistry - An Asian Journal*, 8(2), 328–346. <https://doi.org/10.1002/asia.201200684>
- Chen, J. R., Zou, Y. Q., Fu, L., Ren, F., Tan, F., & Xiao, W. J. (2010). Highly enantioselective Michael addition of aldehydes to nitroolefins catalyzed by primary

- amine thiourea organocatalysts. *Tetrahedron*, 66(29), 5367–5372.  
<https://doi.org/10.1016/J.TET.2010.05.056>
- Chua, C. K., & Pumera, M. (2015). Carbocatalysis: The State of “Metal-Free” Catalysis. *Chemistry – A European Journal*, 21(36), 12550–12562.  
<https://doi.org/10.1002/CHEM.201501383>
- Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010). Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6(6), 711–723. <https://doi.org/10.1002/SMLL.200901934>
- Cooper, D. R., D’anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E., & Yu, V. (2012). Experimental Review of Graphene. *Condensed Matter Physics*, 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/501686>
- Das, T. K., & Prusty, S. (2013). Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications. *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/03602559.2012.751410*, 52(4), 319–331. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.751410>
- Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Puche, M., Fornes, V., & Garcia, H. (2012). Graphene Oxide as Catalyst for the Acetalization of Aldehydes at Room Temperature. *ChemCatChem*, 4(12), 2026–2030. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201200461>
- Diby Ossoonon, B., & Daniel Bélanger. (2017). Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC Advances*, 7(44), 27224–27234. <https://doi.org/10.1039/C6RA28311J>
- Doğan, A. İ. (2018). *Kiral seçici grafen kuantum noktaların hazırlanması* [Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. <http://acikerisim.erbakan.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12452/3613>
- Durmaz, M. (2005). *Enzimler ve Organik sentezde kullanımı*. (Yüksek lisans semineri ortaöğretim fen ve matematik alanlar kimya eğitimi A.B.D).
- Durmaz, M., & Sirit, A. (2013a). Calixarene-based chiral primary amine thiourea promoted highly enantioselective asymmetric Michael reactions of  $\alpha,\alpha$ -disubstituted aldehydes with maleimides. *Tetrahedron Asymmetry*, 24(23), 1443–1448. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2013.09.010>
- Durmaz, M., & Sirit, A. (2013b). Calixarene-based highly efficient primary amine-thiourea organocatalysts for asymmetric Michael addition of aldehydes to nitrostyrenes. *Supramolecular Chemistry*, 25(5), 292–301.

- <https://doi.org/10.1080/10610278.2013.773331>
- Ebajo, V. D., Santos, C. R. L., Alea, G. V., Lin, Y. A., & Chen, C. H. (2019). Regenerable Acidity of Graphene Oxide in Promoting Multicomponent Organic Synthesis. *Scientific Reports 2019 9:1*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51833-2>
- Eroğlu, M. (2019). *Sıvı fazda grafen üretiminde çalışma koşullarının grafen verimine etkisinin incelenmesi*. Eskişehir Teknik Üniversitesi.
- Grigorenko, A. N., Polini, M., & Novoselov, K. S. (2012). Graphene plasmonics. In *Nature Photonics*. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.262>
- Grunes, J., Zhu, J., & Somorjai, G. A. (2003). Catalysis and nanoscience. *Chemical Communications*, 3(18), 2257–2260. <https://doi.org/10.1039/b305719b>
- Güneşoğlu, C. (2006). *Spor Giysilik Kumasların Performans Özelliklerinin Nanoteknolojik Ürünler Kullanılarak geliştirilmesi ve Aplikasyon Tekniklerinin Karşılaştırılması*.
- Hamada, N., Sawada, S. I., & Oshiyama, A. (1992). New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579>
- Hu, H., Xin, J. H., Hu, H., Wang, X., & Kong, Y. (2015). Metal-free graphene-based catalyst-insight into the catalytic activity: A short review. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 492, pp. 1–9). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.041>
- Huang, K. J., Niu, D. J., Sun, J. Y., Han, C. H., Wu, Z. W., Li, Y. L., & Xiong, X. Q. (2011). Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82(2), 543–549. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2010.10.014>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- Johra, F. T., Lee, J. W., & Jung, W. G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.11.022>
- Kaik, M., & Gawroński, J. (2003). Facile monoprotection of trans-1,2-

- diaminocyclohexane. *Tetrahedron: Asymmetry*, 14(11), 1559–1563. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(03\)00308-2](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(03)00308-2)
- Karahanlar, Ü. (2014). *Dokuma ve Örne Tekstiller Üzerinde Akıllı Uygulamalar*.
- Katsnelson, M. I. (2007). Graphene: carbon in two dimensions. In *Materials Today* (Vol. 10, Issues 1–2, pp. 20–27). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6)
- Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. (2010a). Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515–6530. <https://doi.org/10.1021/MA100572E>
- Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. (2010b). Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515–6530. <https://doi.org/10.1021/MA100572E>
- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., & McEuen, P. L. (2001). Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.215502>
- Kim, Y. J., & Kim, B. K. (2014). Synthesis and properties of silanized waterborne polyurethane/graphene nanocomposites. *Colloid and Polymer Science* 292:1, 292(1), 51–58. <https://doi.org/10.1007/S00396-013-3054-2>
- Kokotos, C. G. (2013). An asymmetric Michael addition of  $\alpha,\alpha$ -disubstituted aldehydes to maleimides leading to a one-pot enantioselective synthesis of lactones catalyzed by amino acids. *Organic Letters*, 15(10), 2406–2409. <https://doi.org/10.1021/ol4008662>
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- Kumar, N. A., Choi, H.-J., Shin, Y. R., Chang, D. W., Dai, L., & Baek, J.-B. (2012). Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors. *ACS Nano*, 6(2), 1715–1723. <https://doi.org/10.1021/NN204688C>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Lee, J.-U., Yoon, D., & Cheong, H. (2012). *Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1021/NL301073Q>
- Lei, L., Xia, Z., Zhang, L., Zhang, Y., & Zhong, L. (2016). Preparation and properties of amino-functional reduced graphene oxide/waterborne polyurethane hybrid emulsions. *Progress in Organic Coatings*, 97, 19–27. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.03.011>

- Li, Y., Zhao, Q., Ji, J., Zhang, G., Zhang, F., & Fan, X. (2013). Cooperative catalysis by acid–base bifunctional graphene. *RSC Advances*, 3(33), 13655–13658. <https://doi.org/10.1039/C3RA41970C>
- Liang, Y., Bai, P., Zhou, J., Wang, T., Luo, B., & Zheng, S. (2016). An efficient precursor to synthesize various FeS<sub>2</sub> nanostructures via a simple hydrothermal synthesis method. *CrystEngComm*, 18(33), 6262–6271. <https://doi.org/10.1039/C6CE01203E>
- Liu, M., Yin, X., Ulin-Avila, E., Geng, B., Zentgraf, T., Ju, L., Wang, F., & Zhang, X. (2011). A graphene-based broadband optical modulator. *Nature*, 474(7349), 64–67. <https://doi.org/10.1038/nature10067>
- Ma, Z. W., Liu, Y. X., Li, P. L., Ren, H., Zhu, Y., & Tao, J. C. (2011). A highly efficient large-scale asymmetric Michael addition of isobutyraldehyde to maleimides promoted by a novel multifunctional thiourea. *Tetrahedron Asymmetry*, 22(18–19), 1740–1748. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2011.10.002>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/NN1006368>
- Maslekar, N., Zetterlund, P. B., Kumar, P. V., & Agarwal, V. (2021). Mechanistic Aspects of the Functionalization of Graphene Oxide with Ethylene Diamine: Implications for Energy Storage Applications. *ACS Applied Nano Materials*, 4(3), 3232–3240. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C00412>
- Mayakrishnan, G., Soo, K. I., & Min, C. I. (2020). Stepwise Construction of Ru(II)Center Containing Chiral Thiourea Ligand on Graphene Oxide: First Efficient, Reusable, and Stable Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones. *Catalysts* 2020, Vol. 10, Page 175, 10(2), 175. <https://doi.org/10.3390/CATAL10020175>
- Mazaheri, M., Akhavan, O., & Simchi, A. (2014). Flexible bactericidal graphene oxide–chitosan layers for stem cell proliferation. *Applied Surface Science*, 301, 456–462. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.02.099>
- Menchaca-Campos, C., García-Pérez, C., Castañeda, I., García-Sánchez, M. A., Guardián, R., & Uruchurtu, J. (2013). Nylon/graphene oxide electrospun composite coating. *International Journal of Polymer Science*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/621618>
- Monthieux, M., & Kuznetsov, V. L. (2006). Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? In *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019>

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field in atomically thin carbon films. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Ochekpe, N. A., Olorunfemi, P. O., & Ngwuluka, N. C. (2009). Nanotechnology and Drug Delivery part 1: Background and Applications. In *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v8i3.44546>
- Öksüz, M. (2018). *Grafitten Sentezlenen Grafen Oksit Üzerinden Grafen İplik Eldesi ve Karakterizasyonu*.
- Özer, H. I. Y. Y. (2008). *Nanobilim ve Nanoteknoloji Ülke Güvenliği/ Etkinliği Açısından Doğru Modelin belirlenmesi*. KARA HARP OKULU.
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. In *Progress in Materials Science* (Vol. 90, pp. 75–127). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>
- Parhizkar, N., Shahrabi, T., & Ramezanzadeh, B. (2017). A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film. *Corrosion Science*, *123*, 55–75. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2017.04.011>
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* *2009* *4:4*, *4*(4), 217–224. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
- Pinto, A. M., Martins, J., Moreira, J. A., Mendes, A. M., & Magalhães, F. D. (2013). Dispersion of graphene nanoplatelets in poly(vinyl acetate) latex and effect on adhesive bond strength. *Polymer International*, *62*(6), 928–935. <https://doi.org/10.1002/PI.4379>
- Pyun, J. (2011). Graphene Oxide as Catalyst: Application of Carbon Materials beyond Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*, *50*(1), 46–48. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201003897>
- R. Dreyer, D., Sungjin Park, W. Bielawski, C., & S. Ruoff, R. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, *39*(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Rana, S., & Jonnalagadda, S. B. (2017). Synthesis and characterization of amine functionalized graphene oxide and scope as catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *Catalysis Communications*, *92*, 31–34.

- <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2016.12.023>
- Rana, S., Maddila, S., Yalagala, K., Maddila, S., & Jonnalagadda, S. B. (2015). Covalent Modification of Organo-Functionalized Graphene Oxide and its Scope as Catalyst for One-Pot Pyrazolo-Pyranopyrimidine Derivatives. *ChemistryOpen*. <https://doi.org/10.1002/open.201500121>
- Rodrigo, E., Alcubilla, B. G., Sainz, R., Fierro, J. L. G., Ferritto, R., & Cid, M. B. (2014). Reduced graphene oxide supported piperazine in aminocatalysis. *Chemical Communications*, 50(47), 6270–6273. <https://doi.org/10.1039/C4CC02701A>
- Roghani-Mamaqani, H., & Khezri, K. (2016). A grafting from approach to graft polystyrene chains at the surface of graphene nanolayers by RAFT polymerization: Various graft densities from hydroxyl groups. *Applied Surface Science*, 360, 373–382. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.11.041>
- Şahin, S. (2014). *Teknolojik Gelişmeler ve Uluslararası Rekabet Gücü İlişkisi Bağlamında Nanoteknolojinin Önemi ve Türkiye Deneyimi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Schauermaun, S., Nilius, N., Shaikhutdinov, S., & Freund, H.-J. (2013). Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis: New Mechanistic Insights. *ACS Publications*, 46(8), 1673–1681. <https://doi.org/10.1021/ar300225s>
- Şenel, A. (2009). *Nanoteknoloji Kavramlarına İlişkin Reher Materyal Geliştirilmesi*. Gazi Üniversitesi.
- Smalley, R. E. (1997). Discovering the fullerenes. *Reviews of Modern Physics*. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.69.723>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. B. T., & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.02.034>
- Stinson, S. (1984). Organic chemistry. In *Chemical and Engineering News* (Eighth edi, Vol. 62, Issue 6). [Upper Saddle River, NJ]: Pearson, [2016] ©2016. <https://doi.org/10.1021/cen-v062n006.p018>
- Suarez-Martinez, I., Grobert, N., & Ewels, C. (2012). Nomenclature of sp<sup>2</sup> carbon nanoforms. *Carbon*, 50(3), 741–747. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.11.002>
- Szóllósi, G., & Kozma, V. (2018). Design of Heterogeneous Organocatalyst for the Asymmetric Michael Addition of Aldehydes to Maleimides. *ChemCatChem*, 10(19),

- 4362–4368. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800919>
- Tao, L., Zhou, B., Bai, G., Wang, Y., Yu, S. F., Lau, S. P., Tsang, Y. H., Yao, J., & Xu, D. (2013). Fabrication of Covalently Functionalized Graphene Oxide Incorporated Solid-State Hybrid Silica Gel Glasses and Their Improved Nonlinear Optical Response. *Journal of Physical Chemistry C*, *117*(44), 23108–23116. <https://doi.org/10.1021/JP404463G>
- Torregrosa-Chinillach, A., Moragues, A., Pérez-Furundarena, H., Chinchilla, R., Gómez-Bengoa, E., & Guillena, G. (2018). Enantioselective Michael Addition of Aldehydes to Maleimides Organocatalyzed by a Chiral Primary Amine-Salicylamide. *Molecules*, *23*(12), 3299. <https://doi.org/10.3390/molecules23123299>
- Tüylek, Z. (2016). Küçük Şeylerin Hikayesi: Nanomalzeme. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*. <https://doi.org/10.17100/nevbiltek.284737>
- V. Serdyuk, O., M. Heckel, C., & B. Tsogoeva, S. (2013). Bifunctional primary amine-thioureas in asymmetric organocatalysis. *Organic & Biomolecular Chemistry*, *11*(41), 7051–7071. <https://doi.org/10.1039/C3OB41403E>
- Wang Yu, Li Sisi, Yang Haiyan, & Luo Jie. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Advances*, *10*(26), 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>
- Wang, J., & Gu, H. (2015). molecules Novel Metal Nanomaterials and Their Catalytic Applications. *Molecules*, *20*, 17070–17092. <https://doi.org/10.3390/molecules200917070>
- Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, *8*(1), 323–327. <https://doi.org/10.1021/nl072838r>
- Wildöer, J. W. G., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E., & Dekker, C. (1998). Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/34139>
- Xia, S., Wang, Y., Liu, Y., Wu, C., Wu, M., & Zhang, H. (2018). Ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheets tightly anchoring onto nitrogen-doped graphene for enhanced lithium storage properties. *Chemical Engineering Journal*, *332*, 431–439. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.09.105>
- Yazıcı, M., Tiyek, İ., Sabri ERSOY, M., Hakkı ALMA, M., Dönmez, U., Yildirim, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ., Yıldız, K., Fakültesi, M., Endüstri Mühendisliği Bölümü, O., Fakültesi, O., Bilimi ve Mühendisliği ABD, M., Bölümü,

- F., Fakültesi, F.-E., Bölümü, K., & Teknoloji Fakültesi, E. (2016). Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi University Journal of Science GU J Sci Part C*, 4(2), 41–48.
- Yılmaz, H. (2015). *Kiral Kaliks[4]aren-bazlı Tiyoüre Türevlerinin Sentezi ve Enantiyoseçici 1,4-Katılma Reaksiyonlarında Katalizör olarak kullanımı*. Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü.
- Yu, M. F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., & Ruoff, R. S. (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.637>
- Yu, Z., Bai, Y., Wang, Y., Liu, Y., Zhao, Y., Liu, Y., & Sun, K. (2017). One-step synthesis of three-dimensional nitrogen and sulfur co-doped graphene networks as low cost metal-free counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 311, 302–309. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.11.093>
- Zdetsis, A. D., & Economou, E. N. (2015). A Pedestrian Approach to the Aromaticity of Graphene and Nanographene: Significance of Huckel's  $(4n+2)\pi$  Electron Rule. *Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04311>
- Zhang, F., Jiang, H., Wu, X., Mao, Z., & Li, H. (2015). Organoamine-Functionalized Graphene Oxide as a Bifunctional Carbocatalyst with Remarkable Acceleration in a One-Pot Multistep Reaction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(3), 1669–1677. <https://doi.org/10.1021/AM507221A>
- Zhao, B., Yang, S., Deng, J., & Pan, K. (2021). Chiral Graphene Hybrid Materials: Structures, Properties, and Chiral Applications. *Advanced Science*, 8(7), 2003681. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202003681>
- Zhu, Yanwu, Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
- Zhu, Ye, Malerich, J. P., & Rawal, V. H. (2010). Squaramide-Catalyzed Enantioselective Michael Addition of Diphenyl Phosphite to Nitroalkenes. *Angewandte Chemie*, 122(1), 157–160. <https://doi.org/10.1002/ANGE.200904779>
- Zor, E. (2016). *Grafen Tabanlı Modifiye Elektrotların Kiral Yapıları Ayırt Etme Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.
- Zor, E., Eksin, E., Findik, M., Bingol, H., & Erdem, A. (2017). Carboxylated-Graphene Decorated Pencil Graphite Electrode as a Platform for Voltammetric Detection of DNA. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(13), B723.

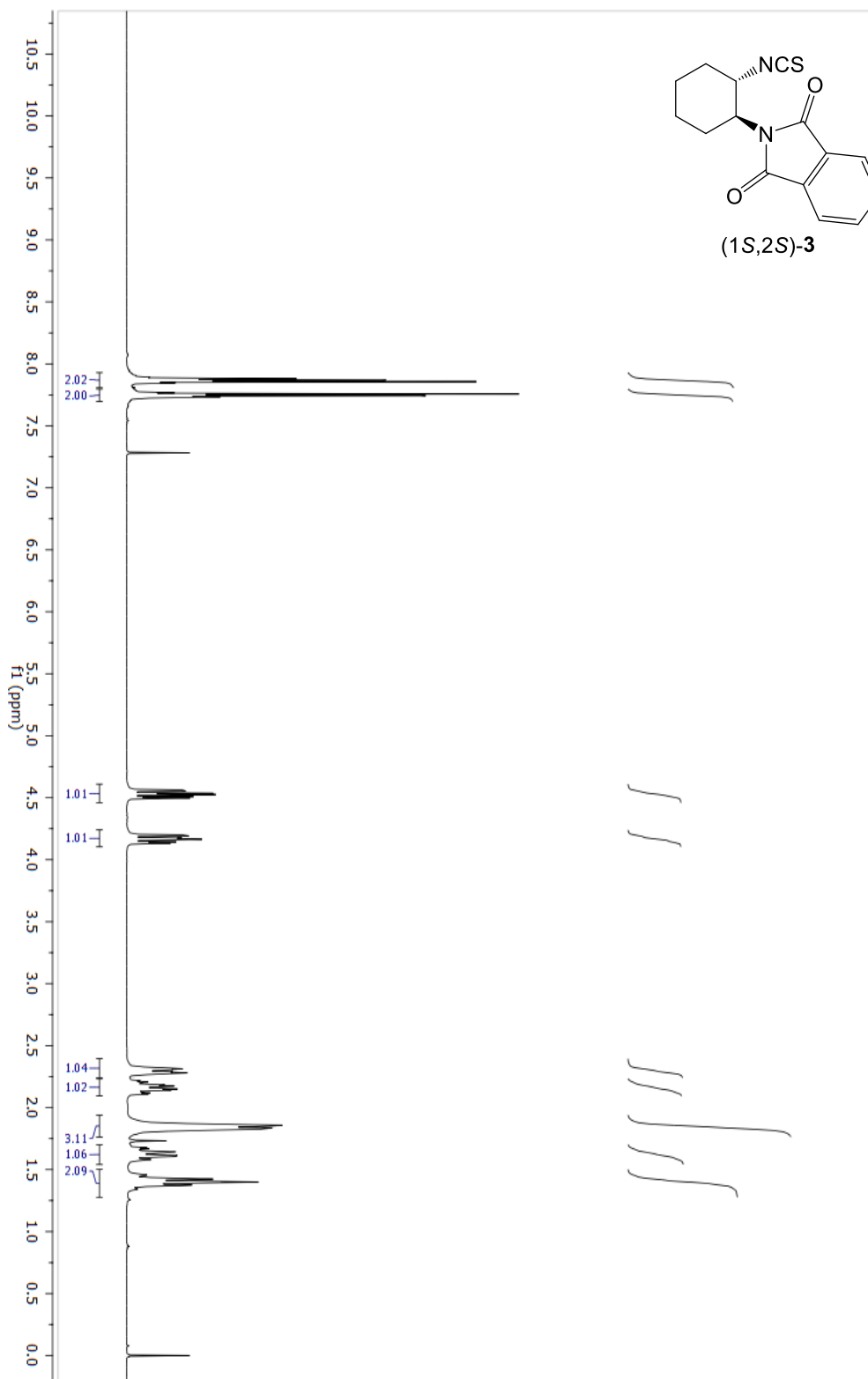
<https://doi.org/10.1149/2.1971713JES>

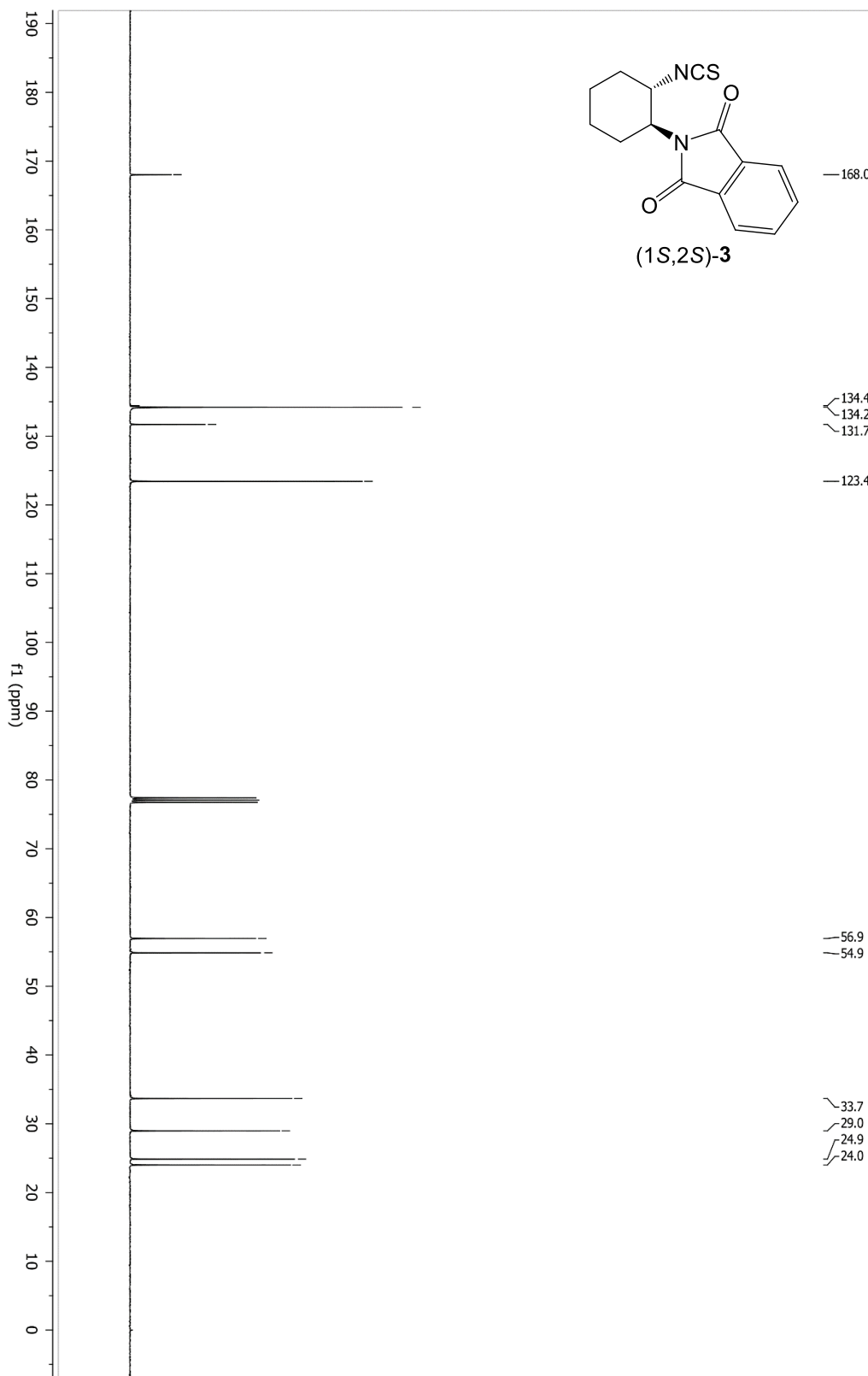
Zor, E., Saglam, M. E., Akin, I., Saf, A. O., Bingol, H., & Ersoz, M. (2014). Green synthesis of reduced graphene oxide/nanopolypyrrole composite: Characterization and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination in urine. *RSC Advances*, 4(24), 12457–12466.

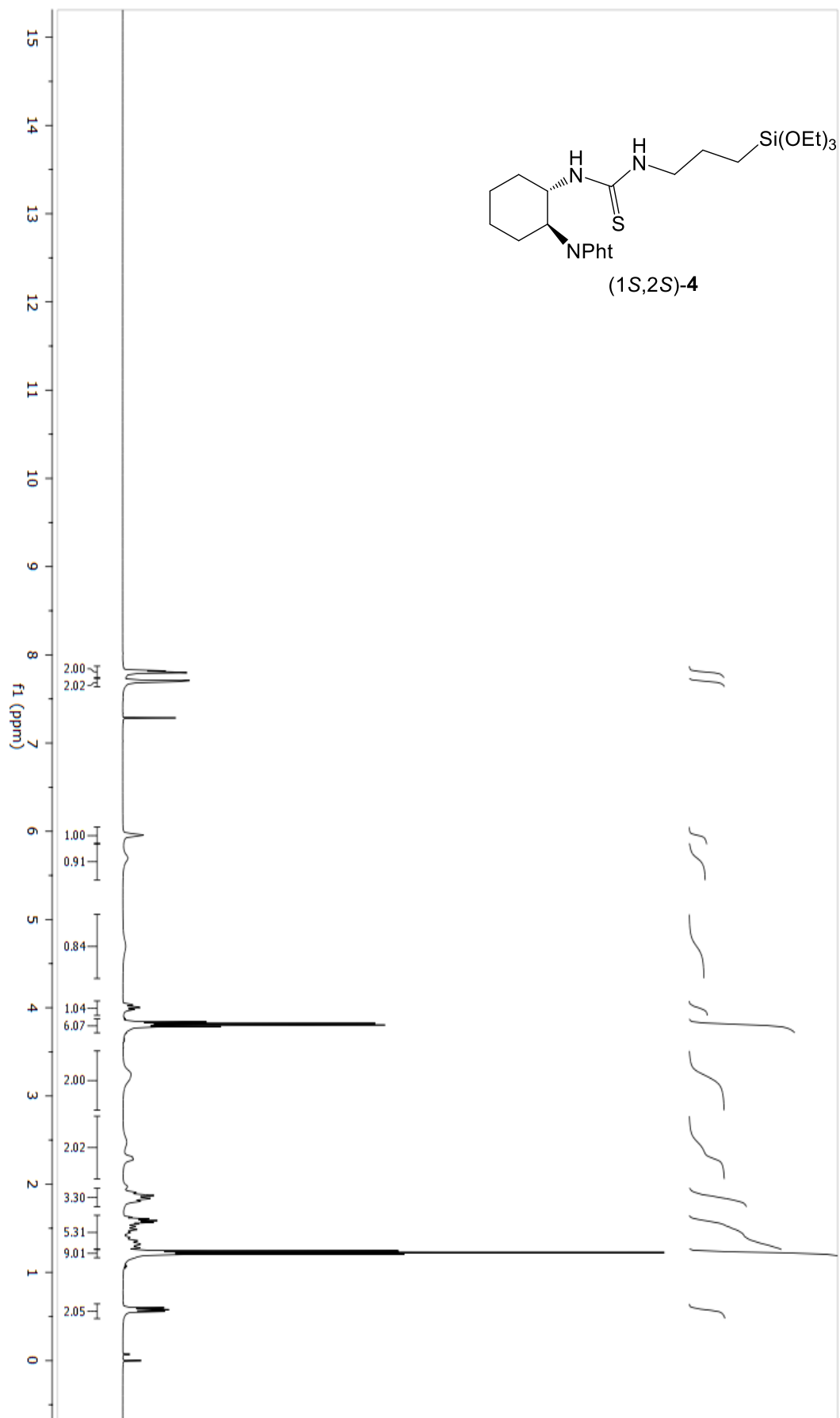
<https://doi.org/10.1039/C4RA00578C>

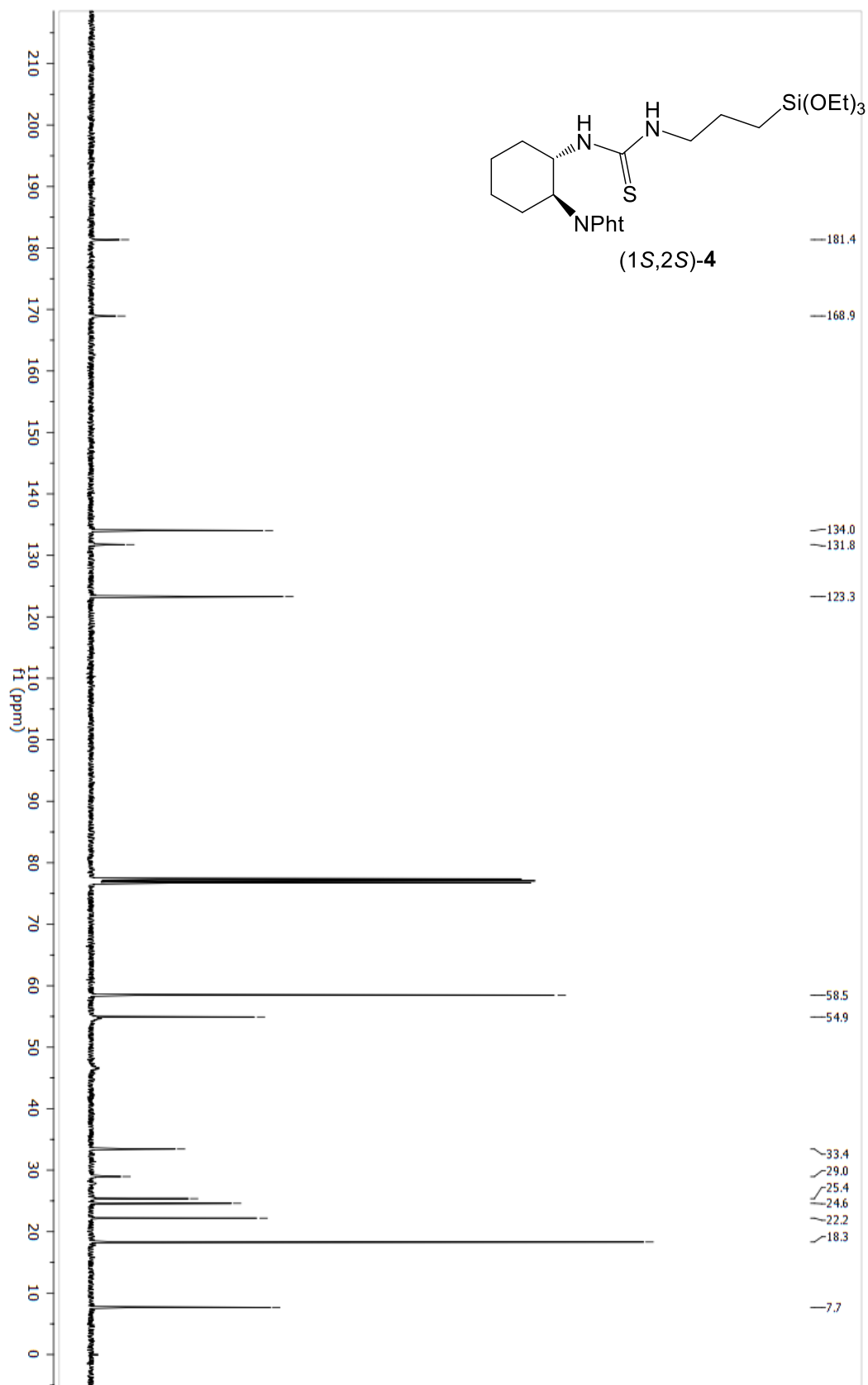
Url -1 <<https://fa.wikipedia.org/wiki/گرافین>>

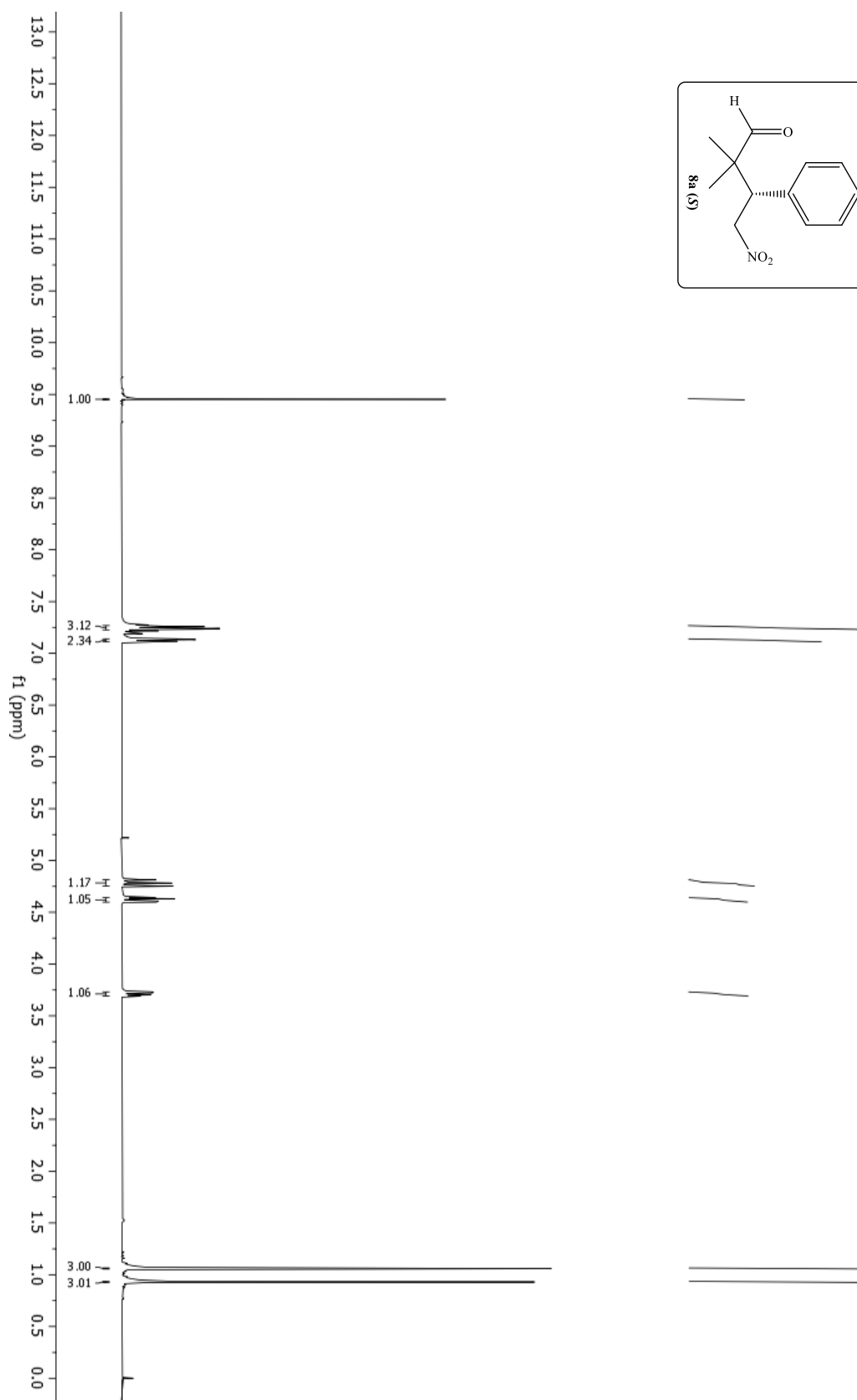
Url-2 <<https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>>

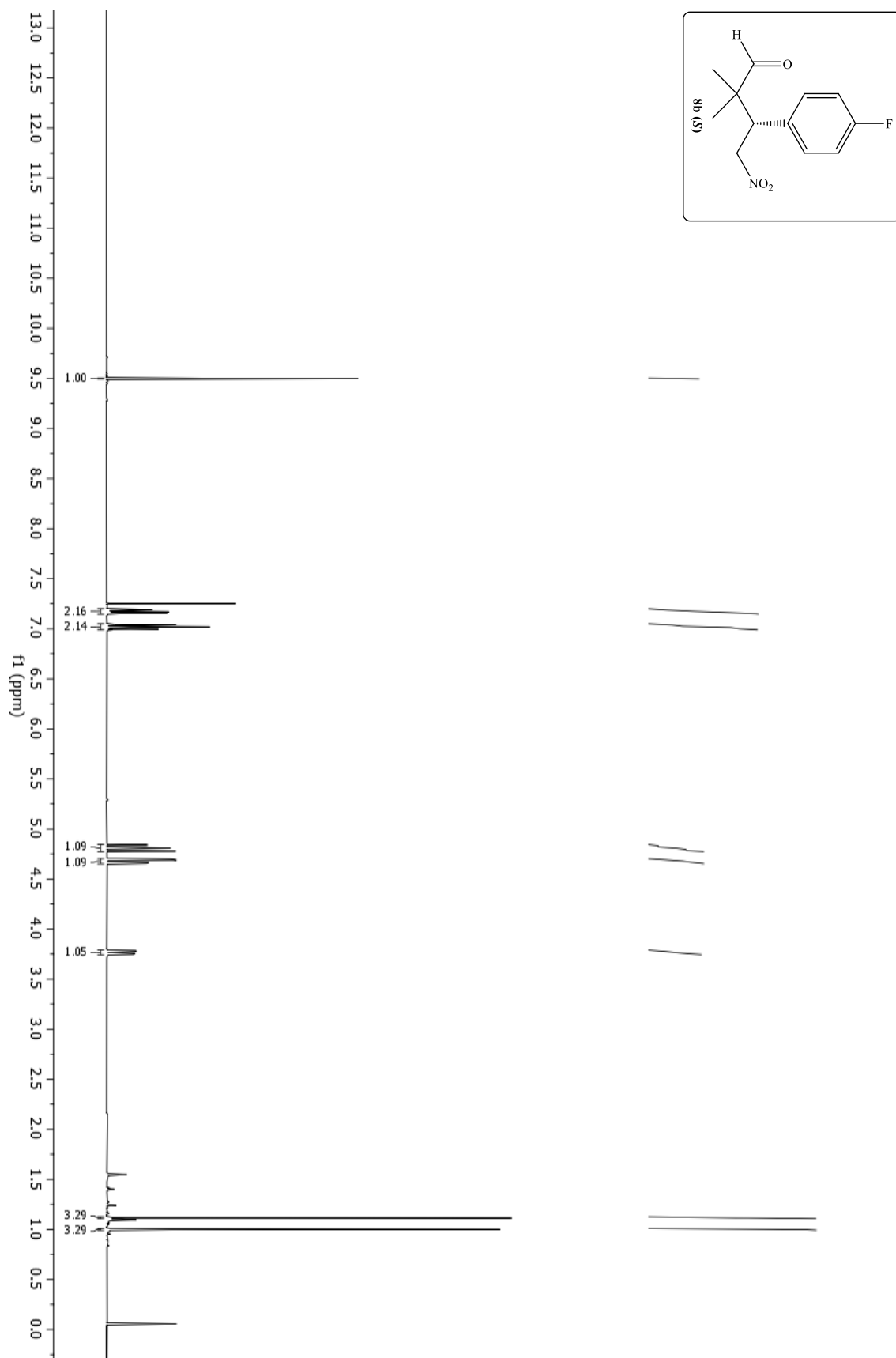
**EKLER****EK-1 3** bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

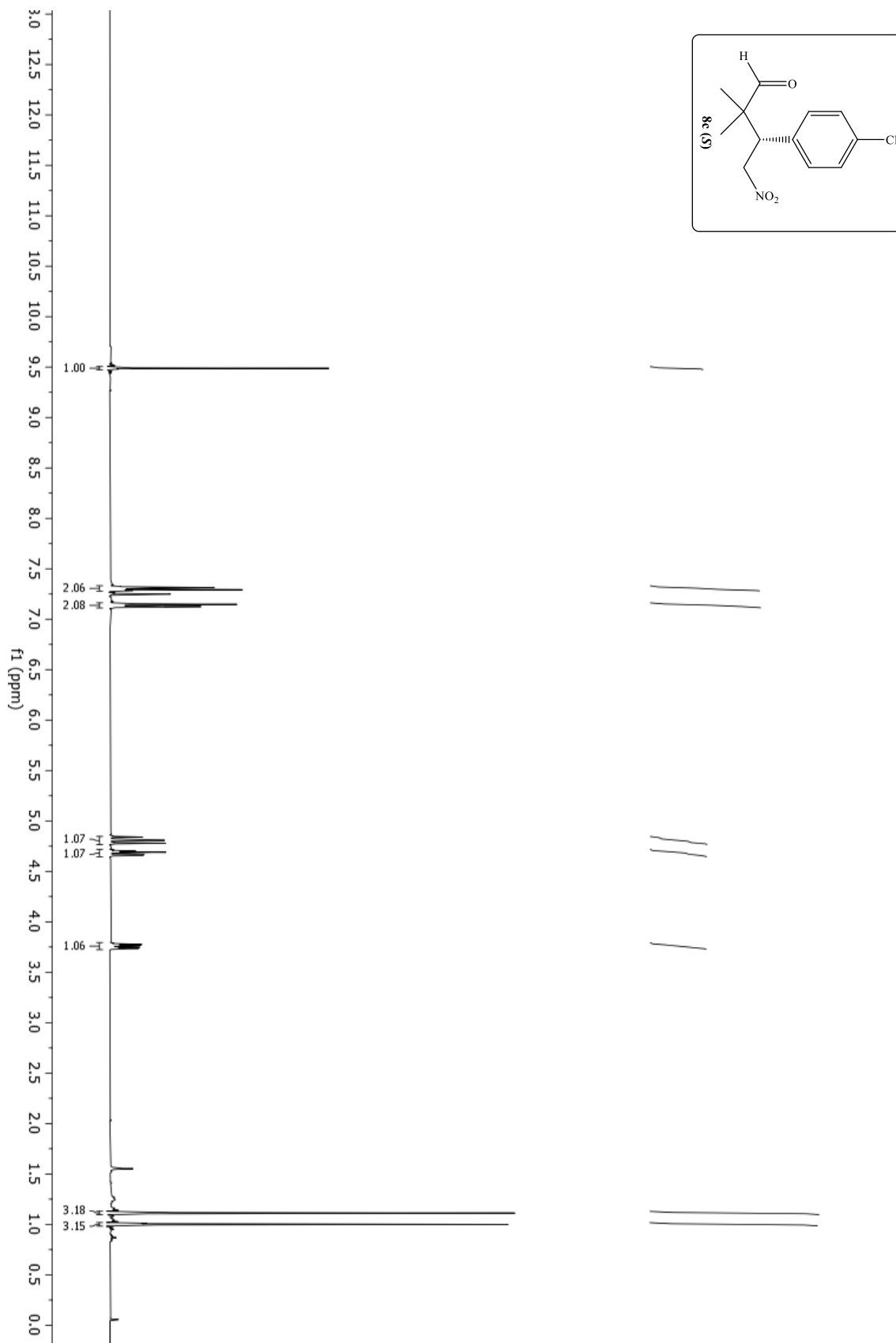
EK-2 3 bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

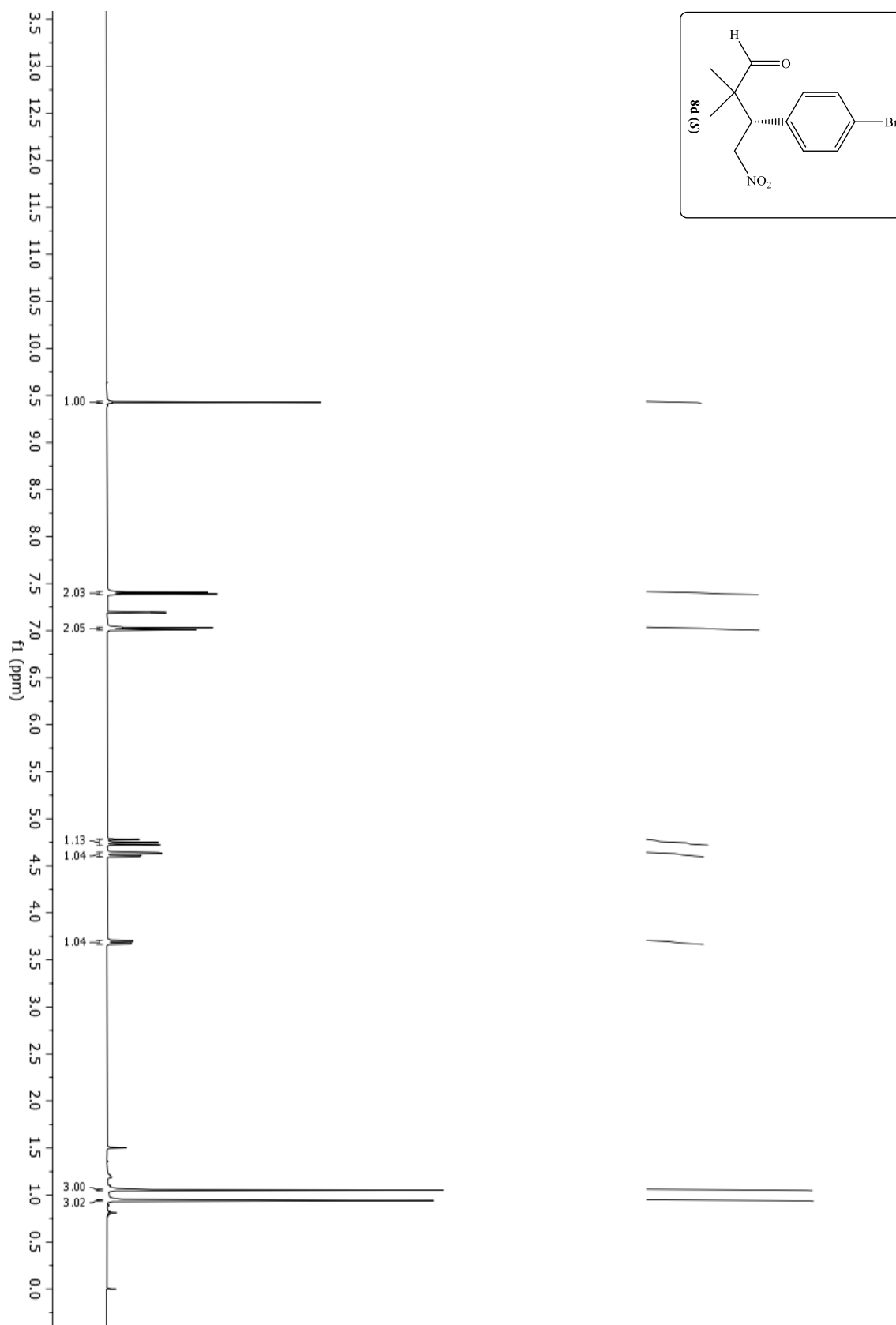
EK-3 4 bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

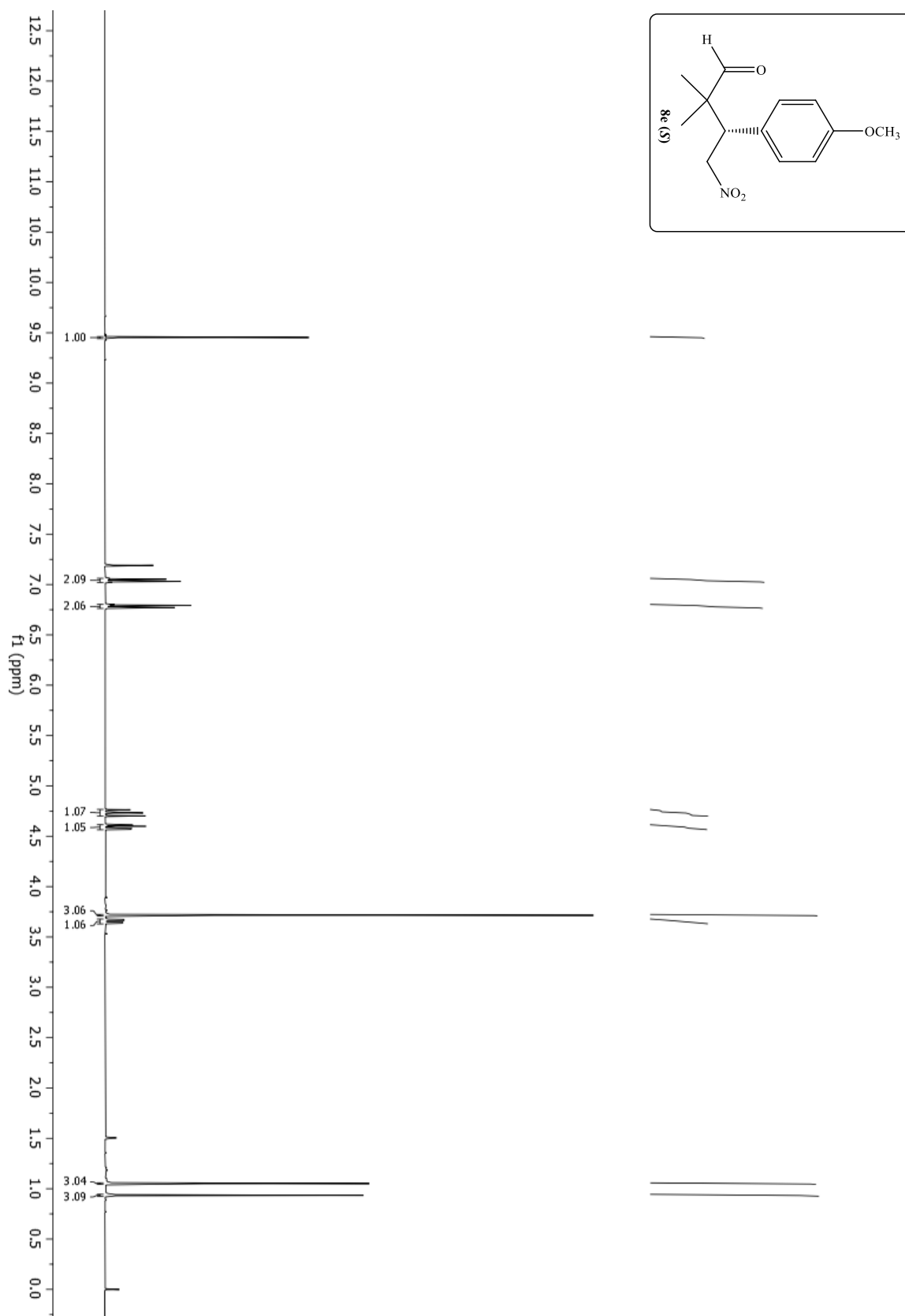
EK-4 4 bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

EK-5 8a bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

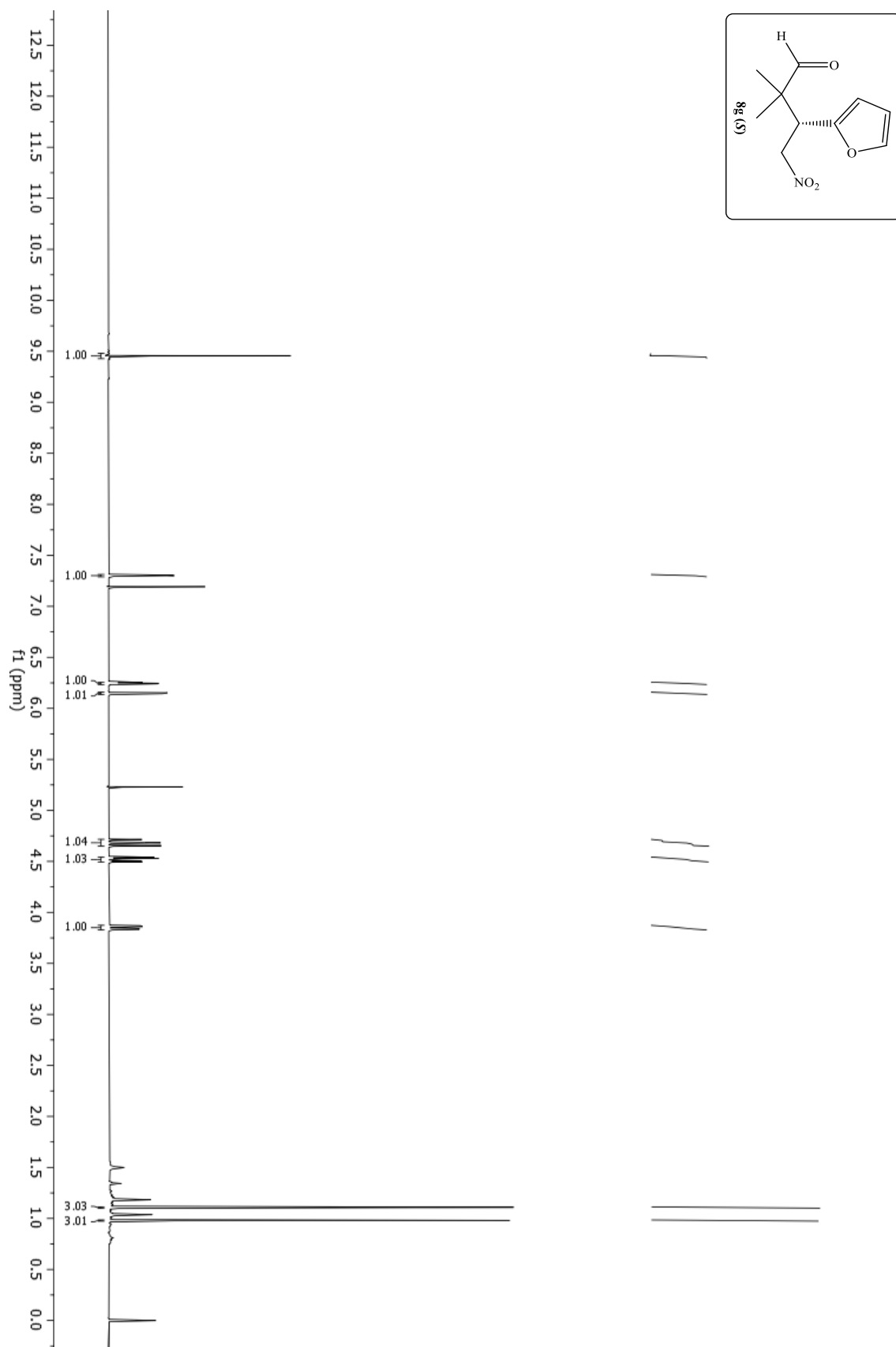
EK-6 8b bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

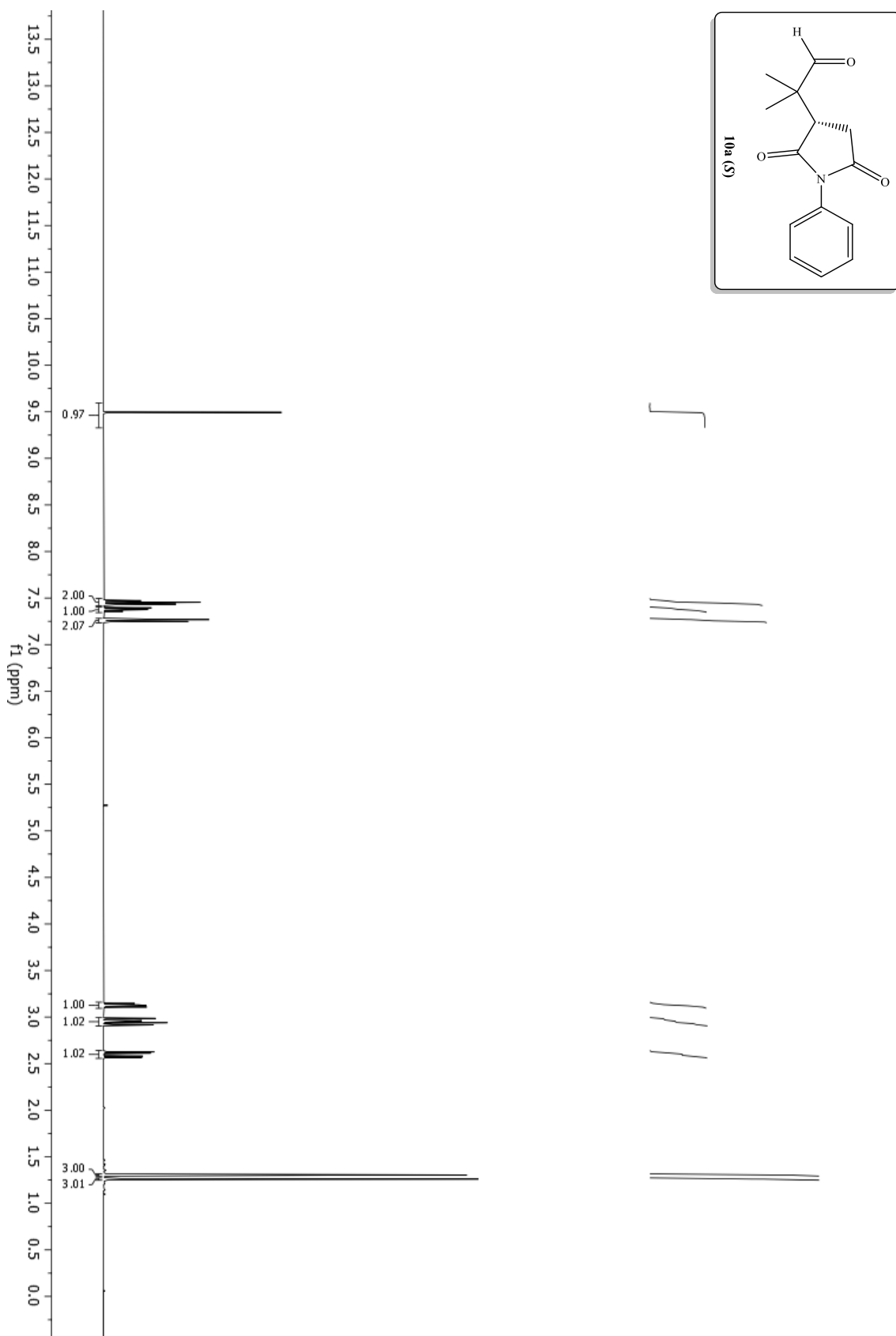
EK-7 8c bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

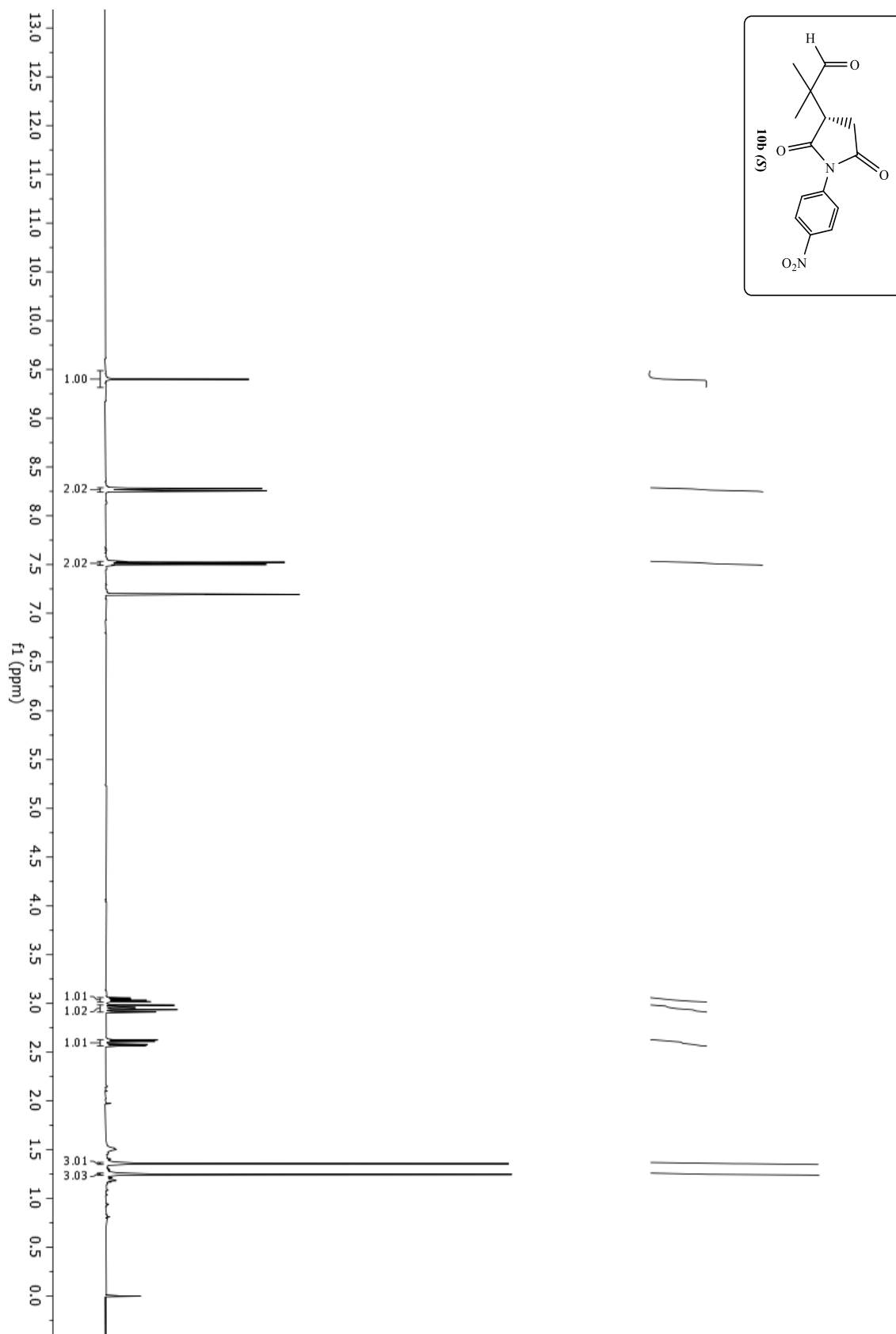
EK-8 8d bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

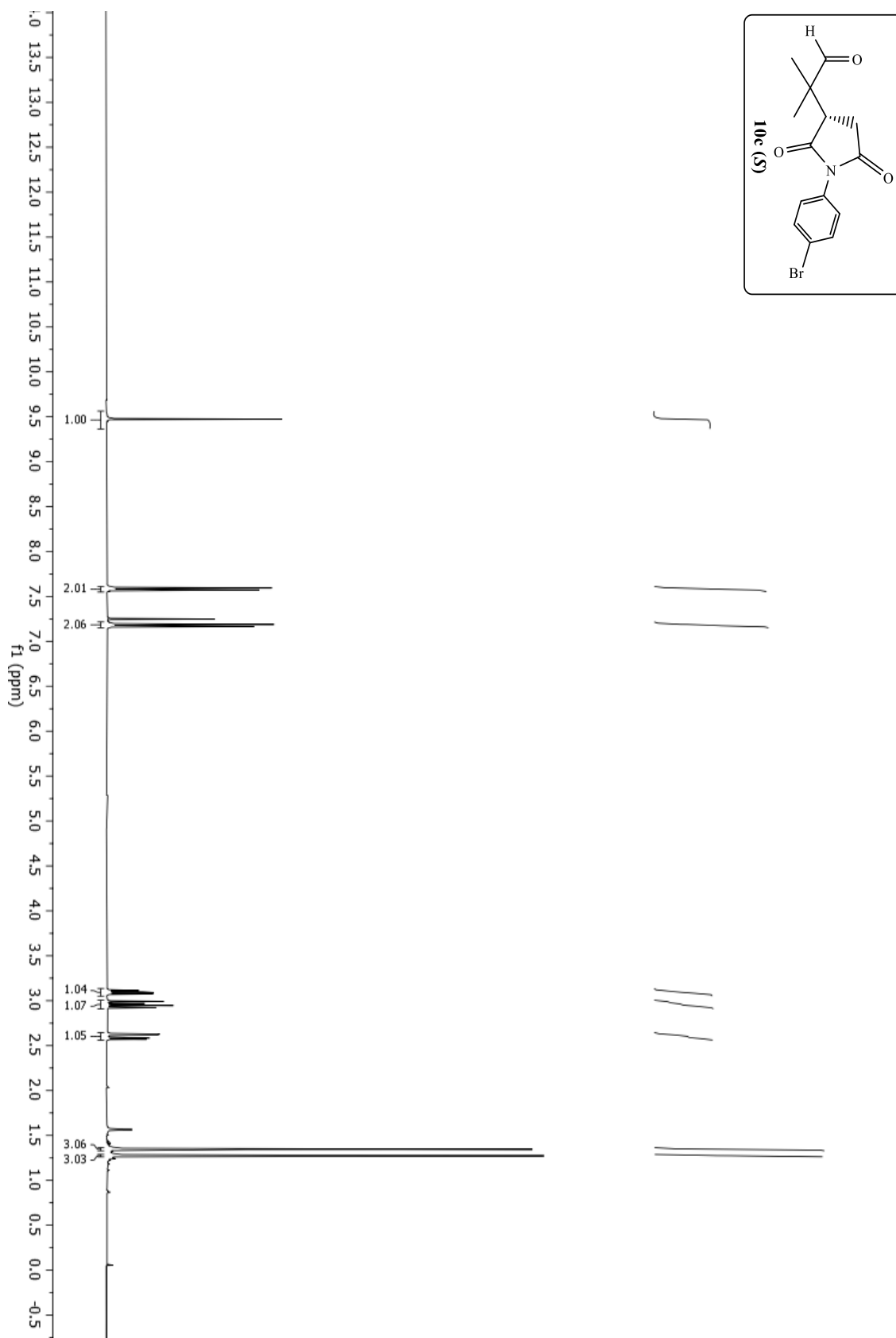
EK-9 8e bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

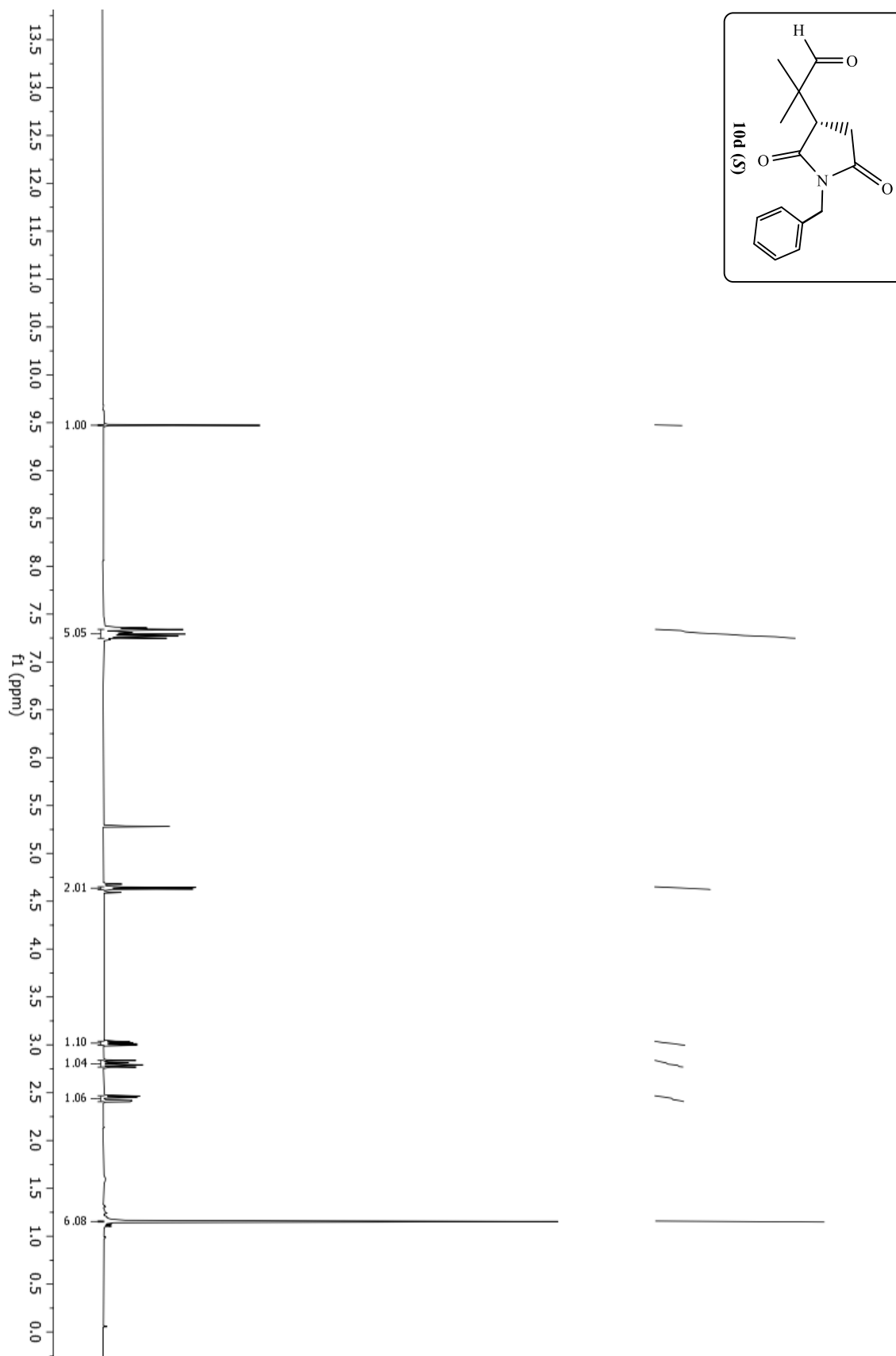


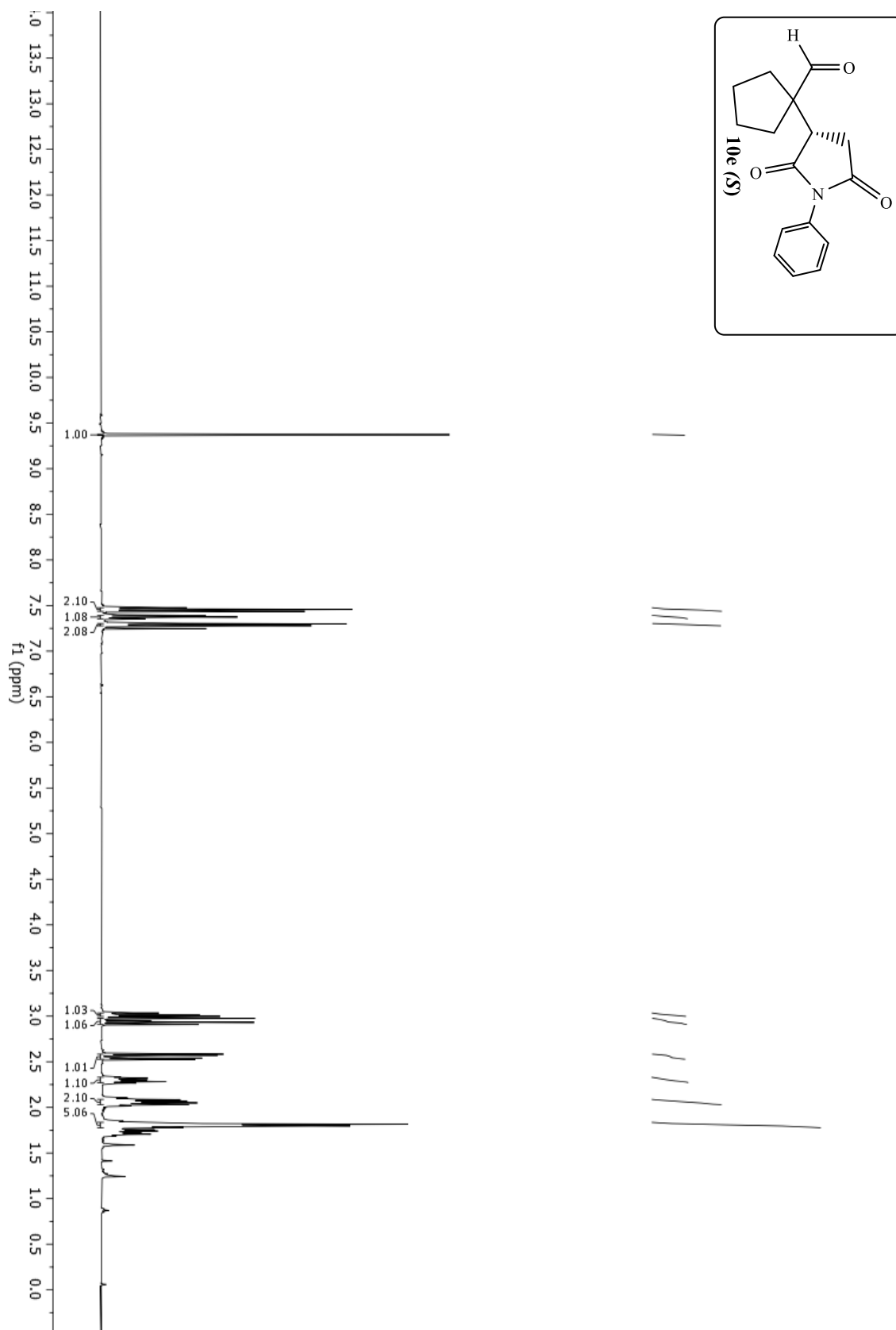
EK-11 8g bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

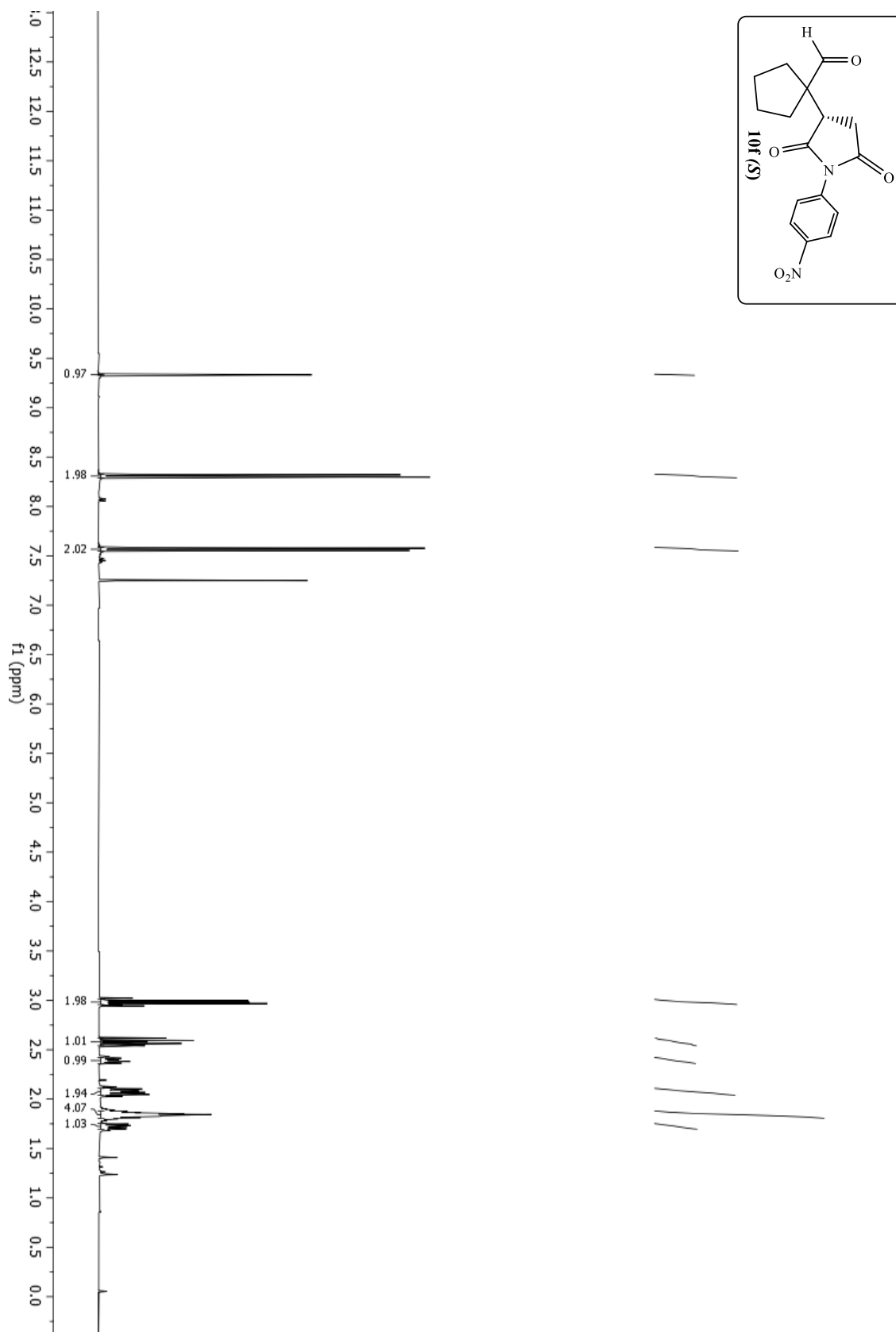
EK-12 10a bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

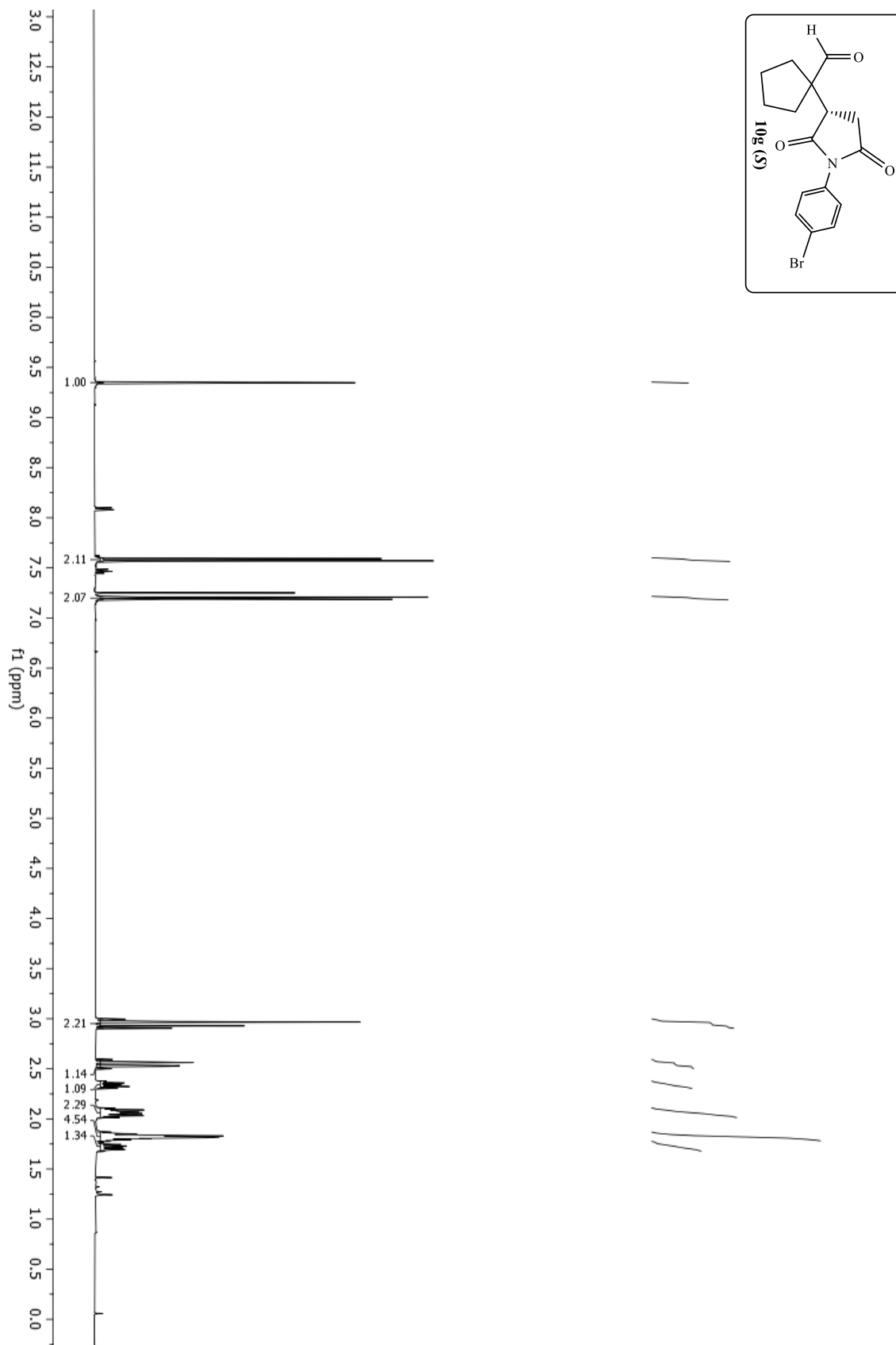
EK-13 10b bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

EK-14 10c bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

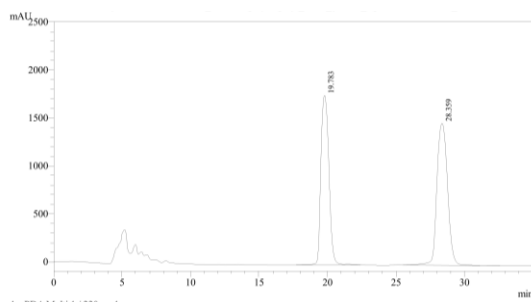
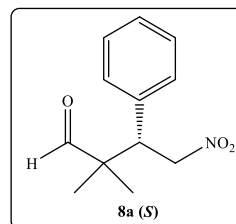
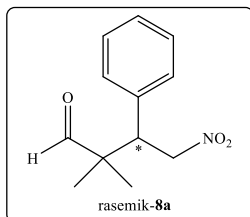
EK-15 10d bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

EK-16 10e bileşiginin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

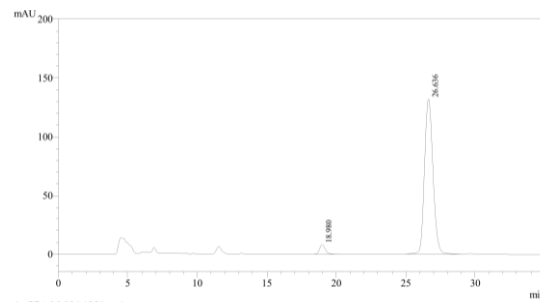
EK-17 10f bileşinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

EK-18 10g bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

### EK-19 Bileşik (8a) HPLC Kromatogramları

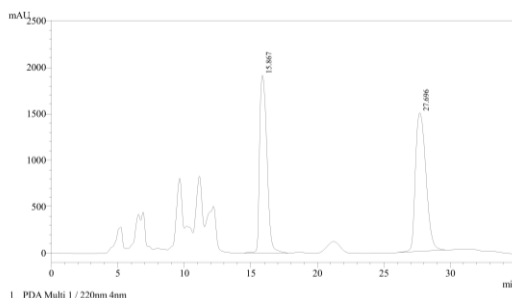
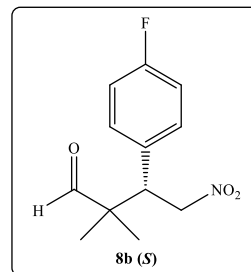
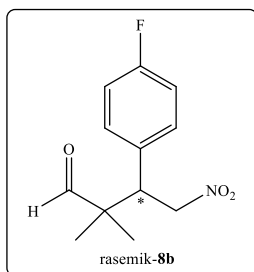


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	18.783	72378700	1769281	47.510
2	28.359	79966132	1479729	52.490
Total		152344832	3249009	100.000

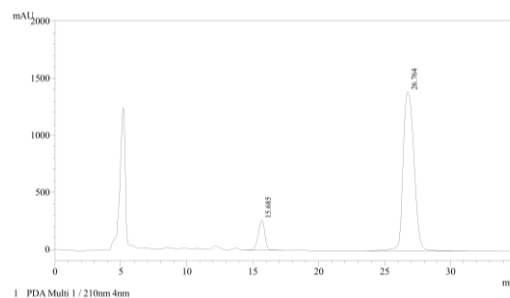


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	18.980	231590	8044	3.982
2	26.636	5584936	131830	96.018
Total		5816526	139874	100.000

### EK-20 Bileşik (8b) HPLC Kromatogramları

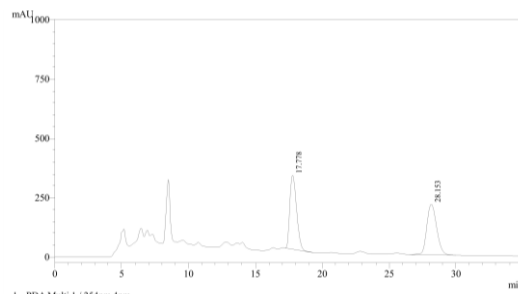
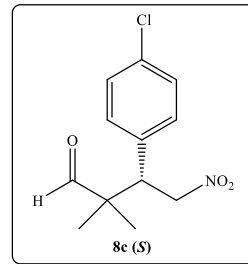
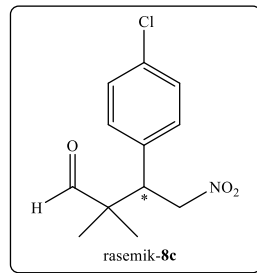


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	15.867	73318351	1911544	47.185
2	27.696	82066290	1490453	52.815
Total		155384641	3401997	100.000

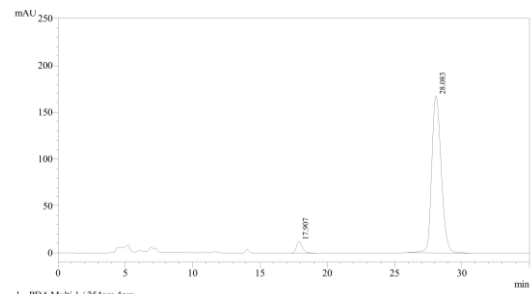


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	15.685	9165693	264068	10.238
2	26.764	80361379	1394664	89.762
Total		89527072	1658932	100.000

### EK-21 Bileşik (8c) HPLC Kromatogramları

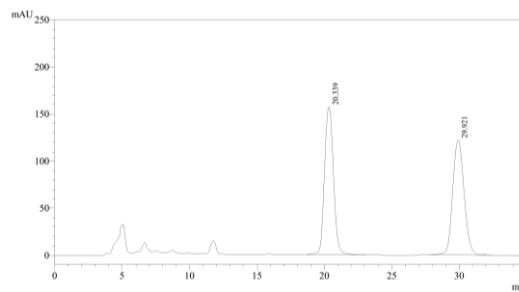
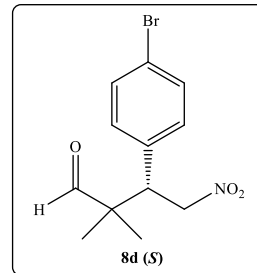
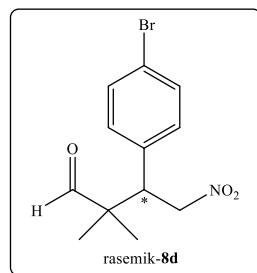


Peak Table				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	17.778	11015432	311208	50.186
2	28.153	10933844	213381	49.814
Total		21949276	524588	100.000

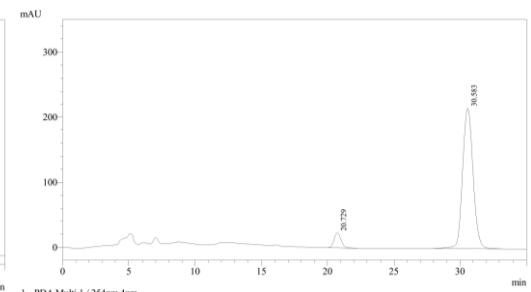


Peak Table				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	17.907	383080	12266	4.484
2	28.083	8159811	167175	95.516
Total		8542891	179441	100.000

### EK-22 Bileşik (8d) HPLC Kromatogramları

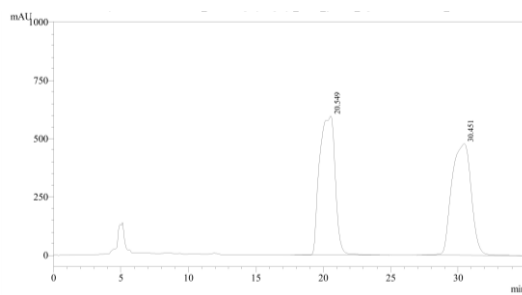
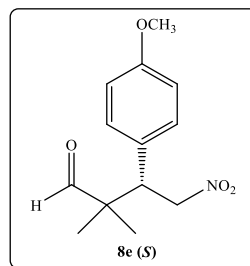
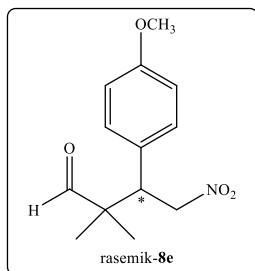


Peak Table				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	20.339	7274707	157096	50.428
2	29.921	7151294	122149	49.572
Total		14426001	279245	100.000



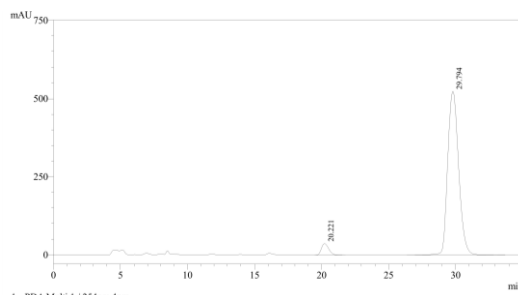
Peak Table				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	20.729	839118	22921	6.586
2	30.583	11901057	215572	93.414
Total		12740176	238492	100.000

### EK-23 Bileşik (8e) HPLC Kromatogramları



1 PDA Multi 1 / 254nm 4nm

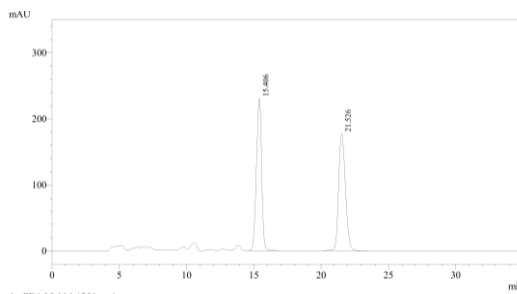
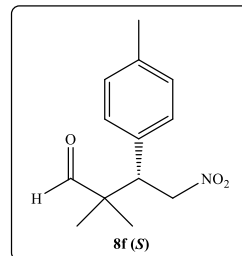
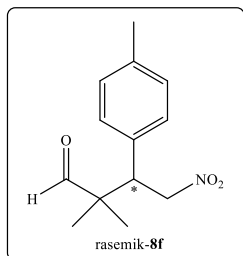
PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	20.549	48305294	596707	50.214
2	30.451	47892838	478479	49.786
Total		96198131	1075187	100.000



1 PDA Multi 1 / 254nm 4nm

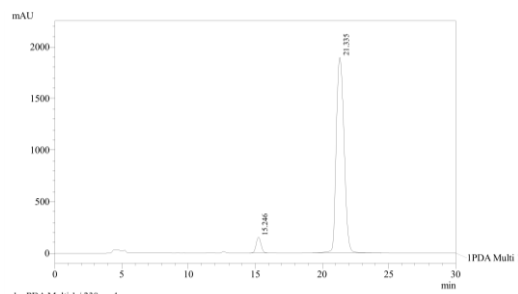
PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	20.221	1394942	36741	4.454
2	29.794	29924979	523399	95.546
Total		31319921	561140	100.000

### EK-24 Bileşik (8f) HPLC Kromatogramları



1 PDA Multi 1 / 254nm 4nm

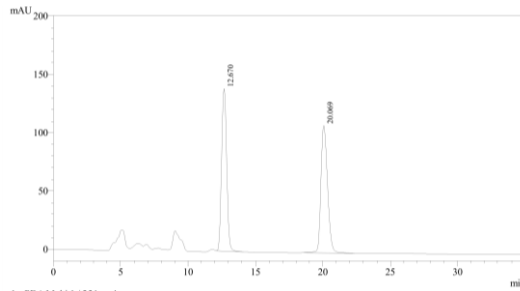
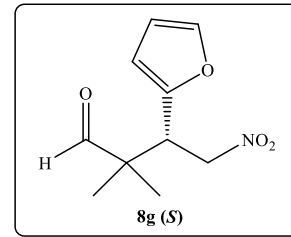
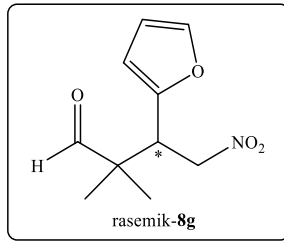
PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	15.406	6177006	230746	49.993
2	21.526	6178715	172553	50.007
Total		12355721	407999	100.000



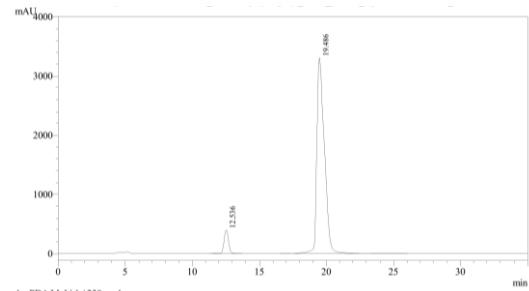
1 PDA Multi 1 / 230nm 4nm

PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	15.346	3890188	152217	4.812
2	21.335	76947784	1895598	95.188
Total		80837973	2047816	100.000

### EK-25 Bileşik (8g) HPLC Kromatogramları

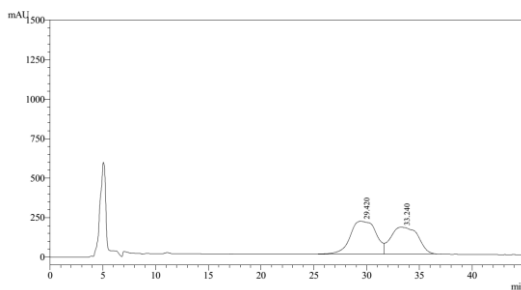
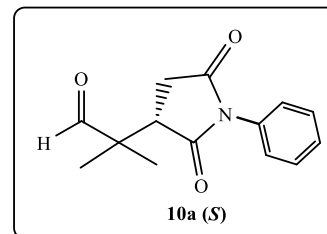
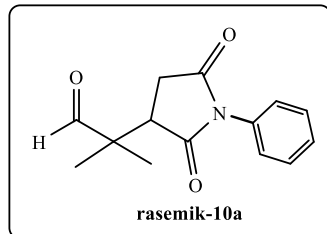


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	12.670	1671579	139184	49.585
2	20.069	1733012	109076	50.415
Total		7404591	248260	100.000

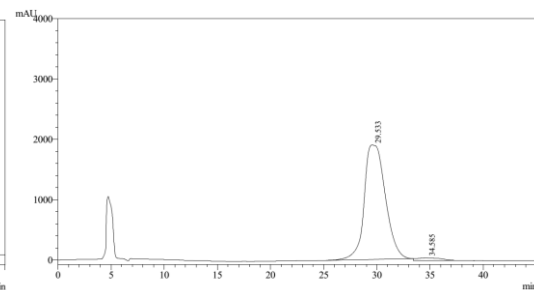


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	12.536	9178319	398689	6.561
2	19.486	130723789	3305437	93.439
Total		139902107	3704126	100.000

### EK-26 Bileşik (10a) HPLC Kromatogramları

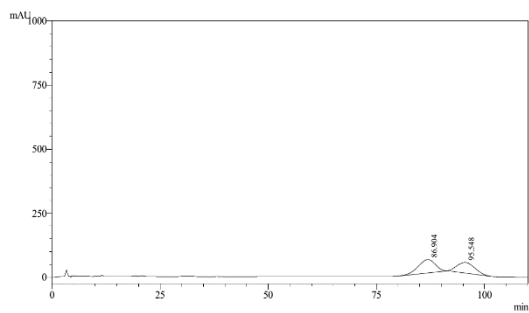
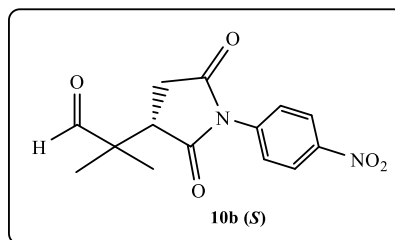
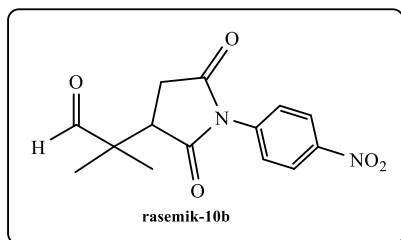


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	29.420	33356434	208225	53.842
2	33.240	30310459	169618	46.158
Total		65666893	377842	100.000



PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	29.533	262709776	1900076	97.125
2	34.585	7775540	45879	2.875
Total		270485316	1945954	100.000

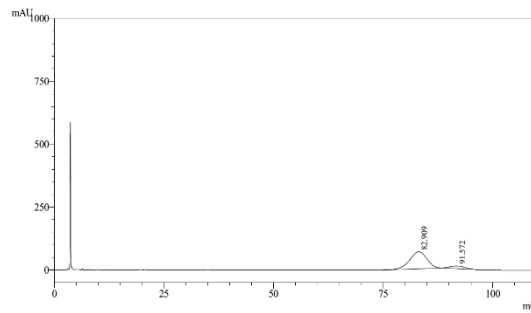
### EK-27 Bileşik (10b) HPLC Kromatogramları



1 PDA Multi 1 / 275nm 4nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	86.904	14126750	51778	54.009
2	95.548	12029535	41899	45.991
Total		26156284	93677	100.000

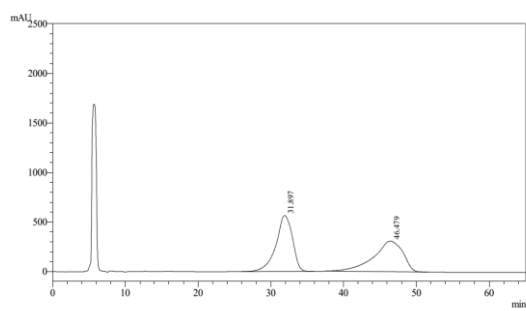
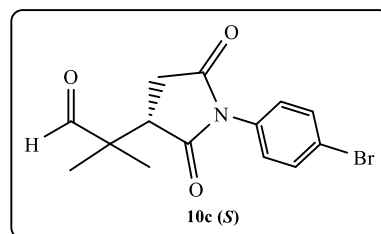
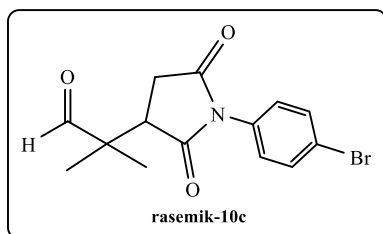


1 PDA Multi 1 / 254nm 4nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	82.909	18524258	67781	88.296
2	91.872	2455573	10156	11.704
Total		20979831	77937	100.000

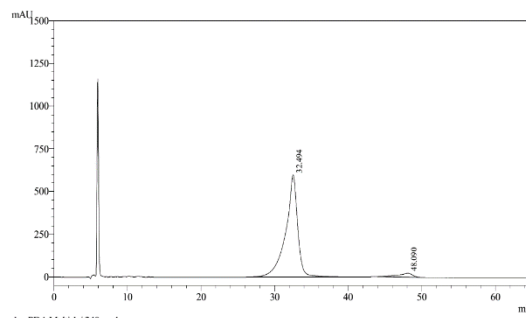
### EK-28 Bileşik (10c) HPLC Kromatogramları



1 PDA Multi 1 / 240nm 4nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	31.897	89093440	565325	50.778
2	46.479	86363748	308771	49.222
Total		175457188	874096	100.000

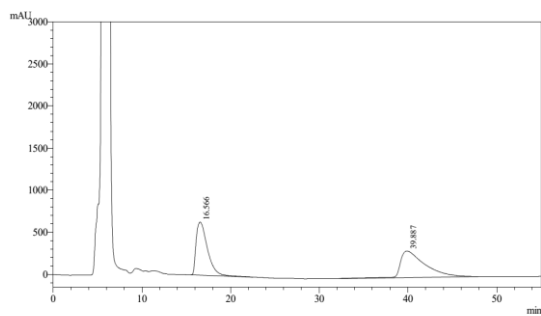
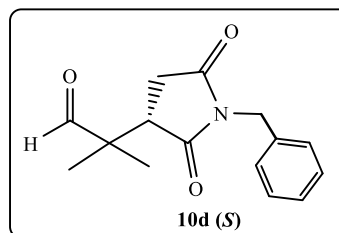
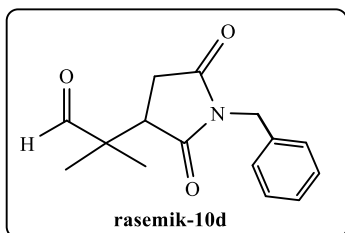


1 PDA Multi 1 / 240nm 4nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	32.694	67490704	597268	95.478
2	41.086	3190172	32000	4.522
Total		70686876	620348	100.000

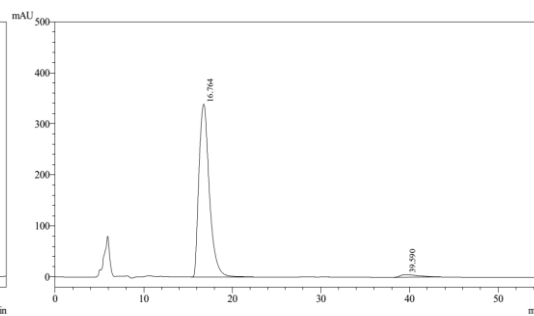
### EK-29 Bileşik (10d) HPLC Kromatogramları



1 PDA Multi 1 / 210nm 4nm

Peak Table

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	16.566	54927643	630103	47.860
2	39.887	61036885	315310	52.140
Total		117064529	945413	100.000

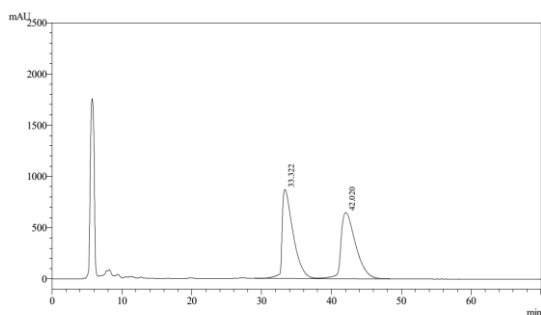
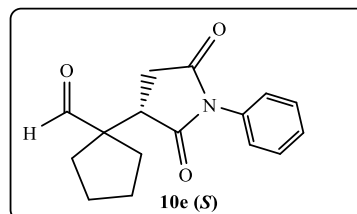
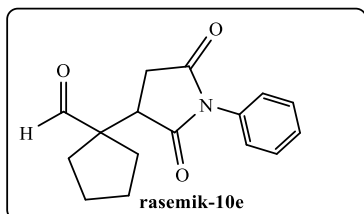


1 PDA Multi 1 / 254nm 4nm

Peak Table

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	16.764	27690851	338878	97.475
2	39.590	717356	4966	2.525
Total		28408206	343844	100.000

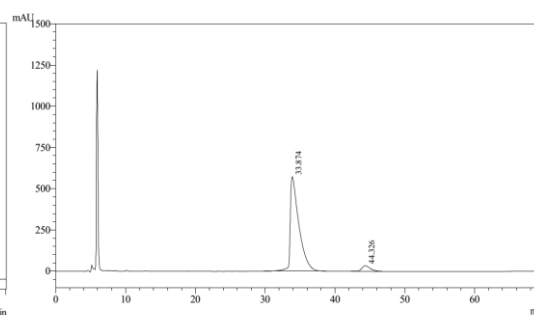
### EK-30 Bileşik (10e) HPLC Kromatogramları



1 PDA Multi 1 / 240nm 4nm

Peak Table

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	33.322	95483736	867976	50.420
2	42.020	93892695	643373	49.580
Total		189376431	1511348	100.000

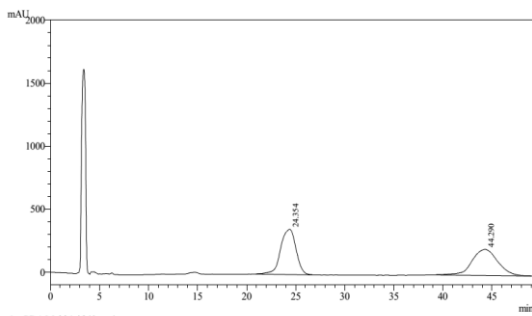
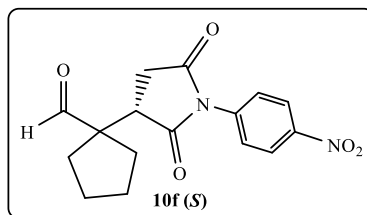
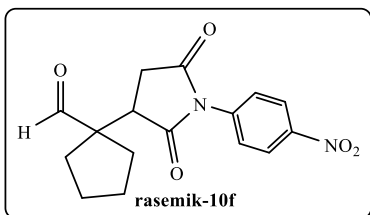


1 PDA Multi 1 / 240nm 4nm

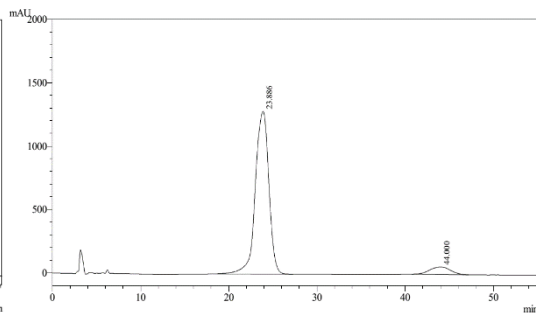
Peak Table

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	33.874	49810525	574011	94.608
2	44.326	2838784	33478	5.392
Total		52649309	607489	100.000

### EK-31 Bileşik (10f) HPLC Kromatogramları

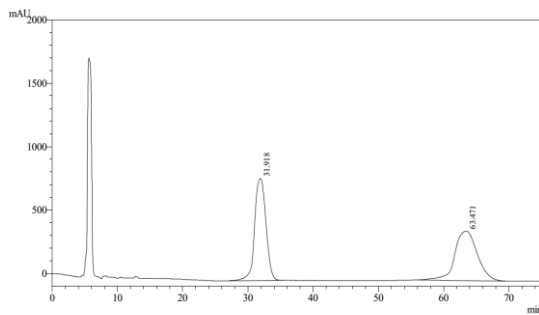
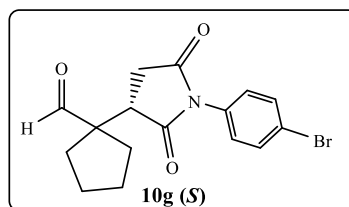
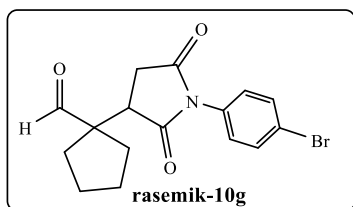


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	24.354	39140925	358989	90.791
2	44.290	37921559	207532	49.209
Total		77062484	566521	100.000

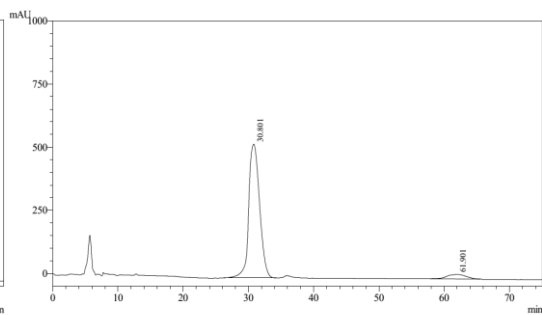


PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	23.886	136935939	1263296	93.423
2	44.000	9640492	60052	6.577
Total		146576431	1342348	100.000

### EK-32 Bileşik (10g) HPLC Kromatogramları



PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	31.918	97633832	804961	51.140
2	63.471	93280931	389790	48.860
Total		190914763	1194751	100.000



PeakTable				
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	30.801	61240866	529571	94.340
2	61.901	3673885	17853	5.660
Total		64914751	547423	100.000